

Selbstaggregation und elektronische Eigenschaften
alkylsubstituierter, polyzyklischer aromatischer
Kohlenwasserstoffe auf Graphit

D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)
im Fach Chemie

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I
der Humboldt-Universität zu Berlin

von
Herrn Dipl.-Chem. Thilo Böhme
geboren am 07.01.1970 in Stendal

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin:
Prof. Dr. Jürgen Mlynek

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I:
Prof. Dr. Bernhard Ronacher

Gutachter:

1. Prof. Dr. Jürgen P. Rabe
2. Prof. Dr. Klaus Rademann
3. Prof. Dr. Klaus Müllen

| | |
|-----------------------------|------------|
| eingereicht am: | 09.04.2002 |
| Tag der mündlichen Prüfung: | 22.08.2002 |

Abstract

Self-assembled structures and electronic properties of alkylsubstituted, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at the solid liquid interface between a solution and the basal plane of graphite have been studied *in situ* by scanning tunneling microscopy (STM) and spectroscopy (STS). The number of π -conjugated carbon atoms per investigated molecular species ranges from 42 (hexabenzocoronene, HBC) to 114. Supplementary structural information was obtained by forcefield based simulations. Upon adsorption and self-assembly, the molecules form ordered monolayers on the graphite surface. Predominantly, the polycyclic carbon structures of the aromatic moieties exhibit the same orientation as the underlying graphite lattice and the molecular lattices are commensurate with the substrate. The peripheral alkyl chains do not necessarily adsorb on the substrate which leads to hexagonal packings of the HBCs in some cases. Periodic contrast modulations of the aromatic moieties in the STM images are attributed to different adsorption sites on the graphite lattice. These different positions are occupied by the molecules in a regular way. In many cases, the adsorption is not limited to monolayers. It is proposed that the stacking is governed by π - π -interactions between the aromatic regions including a significant overlap of orbitals. As a consequence, the molecular order from the solid liquid interface is transferred to the additionally adsorbing layers. Nonperiodic contrast modulations indicate slight differences in the stacking giving rise to modified electronic properties. Highly resolved STM images show different dot patterns and stripes within the aromatic region of single molecules. These patterns do not directly stem from the electronic structure of the aromatic species. Instead, they are rather explained by a convolution of the electronic properties of both, substrate and adsorbate. Two of the dot patterns observed for an HBC derivative could be described as $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ$ and as (2×2) -superstructure of the graphite lattice, respectively, depending on the number of stacked molecules. STS involved the measurement of $I(U)$ -curves at specific locations. The curves of the aromatic moieties exhibit an asymmetric, diode like behavior explained by resonant tunneling via the HOMO at negative substrate voltages. The asymmetry is enhanced with increasing size of the aromatic moiety. This is due to the reduced distance between the HOMO and the graphite Fermi level for the larger PAHs.

Keywords:

STM, self-assembly, polycyclic aromatic hydrocarbon, monolayer

Zusammenfassung

Mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie (STM)¹ und Tunnelspektroskopie (STS)² wurden *in situ* das Ordnungsverhalten und die elektronischen Eigenschaften verschiedener alkylsubstituierter, polyzyklischer Aromaten (PAHs)³ an der Grenzfläche zwischen organischer Lösung und der Basalfläche von Graphit untersucht. Die Anzahl der pro Molekül vorhandenen π -konjugierten Kohlenstoffatome reicht von 42 (Hexabenzocoronen, HBC) bis 114. Zusätzliche Informationen zur Struktur der geordneten Systeme lieferten kraftfeldbasierte Molekülsimulationen. Die molekularen Systeme bilden durch Adsorption und Selbstaggregation hochgeordnete Monolagen auf der Graphitoberfläche aus, wobei die polyzyklischen Kohlenstoffstrukturen der aromatischen Bereiche wie das darunter liegende Graphitgitter orientiert und die Molekülkristalle kommensurabel mit dem Substrat sind. Die peripheren Alkylketten sind nicht notwendigerweise an der Adsorption auf dem Graphitgitter beteiligt. Dies führt in bestimmten Fällen zu hexagonalen Anordnungen der HBC-Moleküle. Periodische Helligkeitsmodulationen im Tunnelbild der Aromaten werden über unterschiedliche Adsorptionspositionen auf dem Substrat erklärt, die in regelmäßiger Weise durch die molekularen Spezies eingenommen werden. In vielen Fällen ist die Adsorption nicht auf Monolagen begrenzt. Attraktive π - π -Wechselwirkungen zwischen den Aromaten werden als Ursache für die Stapelung der Moleküle angeführt. Es besteht die Vermutung, daß auch ein signifikanter Überlapp von Orbitalen vorhanden ist. Folglich wird der an der Grenzfläche zum Graphit existierende molekulare Ordnungszustand auf die zusätzlich adsorbierenden Schichten übertragen. Die Beobachtung nichtperiodischer Kontrastmodulationen wird auf kleinste Unterschiede in den Stapelweisen der Aromaten zurückgeführt, die zu Unterschieden in den elektronischen Eigenschaften führen. Hochaufgelöste STM-Bilder zeigen verschiedene Punktmuster und Streifen innerhalb der aromatischen Bereiche einzelner Moleküle. Diese Muster können nicht direkt der elektronischen Struktur der Aromaten zugeordnet werden. Sie werden vielmehr als Ergebnis einer Faltung der elektronischen Eigenschaften von Substrat und Adsorbat betrachtet. Zwei der Punktmuster, die für ein HBC-Derivat beobachtet wurden und abhängig von der Anzahl der pro Aromatenstapel involvierten Moleküle sind, konnten als $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ$ - bzw. als (2×2) -Überstruktur des Graphits beschrieben werden. Die STS-Experimente waren auf die Aufnahme lokaler $I(U)$ -Kennlinien gerichtet. Die Aromaten weisen eine asymmetrische $I(U)$ -Charakteristik auf, die Ähnlichkeiten mit dem Kennlinienverlauf einer Diode zeigt. Die Asymmetrie wird durch resonantes Tunneln über das HOMO bei negativen Probenspannungen erklärt. Die

¹Scanning Tunneling Microscopy

²Scanning Tunneling Spectroscopy

³Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

Verstärkung der Asymmetrie mit zunehmender Größe des Aromaten wird durch den kleiner werdenden energetischen Abstand zwischen HOMO und Fermi-Niveau des Graphits verursacht.

Schlagwörter:

STM, Selbstaggregation, Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, Monolage

Selbstaggregation und elektronische Eigenschaften
alkylsubstituierter, polyzyklischer aromatischer
Kohlenwasserstoffe auf Graphit

Thilo Böhme

Danksagung

Die vorliegende Dissertation wurde am Institut für Physik der Humboldt-Universität zu Berlin angefertigt und von den Herren Professoren Dr. Jürgen P. Rabe und Dr. Klaus Rademann betreut. Für die Begutachtung der Arbeit möchte ich mich auch bei Herrn Prof. Dr. Klaus Müllen vom Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Rabe für die interessante Themenstellung und für die guten Arbeitsbedingungen, die ein effektives und finanziell sorgenfreies Arbeiten gestatteten. Ich möchte mich auch bei den Herren Dr. Andreas Fechtenkötter, Christopher Simpson und Dr. Mark Watson (Arbeitskreis Prof. Müllen) für die chemische Synthese der in dieser Arbeit untersuchten Moleküle und für die hervorragende Zusammenarbeit bedanken.

Desweiteren möchte ich den Mitarbeitern des Arbeitskreises von Herrn Prof. Rabe meinen herzlichen Dank aussprechen, die ein Arbeiten in einer angenehmen Atmosphäre ermöglichten und auf diese Weise sehr zum Gelingen der Dissertation beigetragen haben. Hier ist insbesondere Jörg Barner zu nennen. Ihm danke ich für die entspannenden Gespräche während der vielen Kaffeepausen, aber auch für die Unterstützung bei der Durchsicht der Dissertation. Ebenfalls möchte ich mich bei Dr. Nicolai Severin für seine Hilfe bei der Einarbeitung in die Software zur Simulation der molekularen Systeme und für die zahlreichen inspirierenden Diskussionen bedanken, die eine kritische Betrachtung der rastertunnelmikroskopischen Ergebnisse ermöglichten. Im Zusammenhang mit den molekulardynamischen Rechnungen ist auch Dr. Heiko Schäfer zu erwähnen. Ihm verdanke ich viele wichtige Hinweise zur Durchführung der Simulationen und zur Auswertung der Ergebnisse. Dr. Francis Wolf danke ich für die Unterstützung, die er mir bei den ersten rastertunnelmikroskopischen Experimenten leistete und die sehr zum Verständnis des Meßprinzips beigetragen haben. Bei Dr. Sebastian Sinnecker und Philipp Spuhler bedanke ich mich für die Berechnung und die Visualisierung von Molekülorbitalen, die bei der Interpretation des vom Rastertunnelmikroskop aufgelösten submolekularen Kontrasts von Bedeutung waren. Besonders wertvoll während der Niederschrift der Disserta-

tion waren die vielen Hinweise und Ratschläge seitens Dr. habil. Stefan Kirstein. An dieser Stelle möchte ich mich auch sehr herzlich bei Christine Guesdon für ihre engagierte Mitwirkung beim Korrekturlesen bedanken. Lothar Geyer bin ich zu Dank verpflichtet für die zuverlässige Wartung und Betreuung der Computertechnik des Arbeitskreises. Vielen Dank auch Martin Diefenbach für die Einführung in das Textverarbeitungsprogramm L^AT_EX.

Finanzielle Unterstützung während der Arbeit habe ich vom Sonderforschungsbereich 448 „Mesoskopisch strukturierte Verbundsysteme“, von der Volkswagenstiftung im Rahmen des Projekts „Elektronentransport durch konjugierte molekulare Scheiben und Ketten“ sowie von der Europäischen Gemeinschaft (EFRE-Projekt) erhalten. Ferner möchte ich dankend die wissenschaftliche Zusammenarbeit innerhalb des europäischen TMR-Forschungsprogramms SISITOMAS und SMARTON nennen.

Nicht zu vergessen danke ich meiner Familie, deren Unterstützung ich mir immer sicher sein konnte sowie all meinen Freunden, die mir stets motivierend zur Seite gestanden haben.

Thilo Böhme

Berlin im März 2002.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| Einleitung | 1 |
| 1 Methoden | 5 |
| 1.1 Rastertunnelmikroskopie (STM) | 5 |
| 1.1.1 Vorbemerkungen | 5 |
| 1.1.2 Prinzip | 5 |
| 1.1.3 Betriebsarten des Rastertunnelmikroskops | 7 |
| 1.1.4 Tunneleffekt | 9 |
| 1.1.5 Methode des Transfer-Hamilton-Operators | 11 |
| 1.1.6 Tunneln durch molekulare Adsorbatschichten | 12 |
| 1.2 Tunnelspektroskopie | 13 |
| 1.3 Molekülsimulation | 17 |
| 1.3.1 Kraftfeldbasierte Minimierung (MM) | 17 |
| 1.3.2 Molekulardynamische Simulation (MD) | 18 |
| 2 Experimentelles | 19 |
| 2.1 Überblick über die untersuchten Moleküle | 19 |
| 2.2 Graphit als Substrat | 22 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 2.2.1 | Struktur | 22 |
| 2.2.2 | STM-Kontrast | 23 |
| 2.3 | Rastertunnelmikroskopie | 23 |
| 2.3.1 | Rastertunnelmikroskop | 23 |
| 2.3.2 | Probenpräparation | 26 |
| 2.3.3 | <i>In-situ</i> -Experiment | 26 |
| 2.4 | Bildauswertung | 27 |
| 2.5 | Molekülsimulation | 28 |
| 3 | Selbstaggregation | 29 |
| 3.1 | Einleitung | 29 |
| 3.2 | Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC | 32 |
| 3.2.1 | Vorstellung des Systems | 32 |
| 3.2.2 | Allgemeine Bemerkungen zur Charakterisierung der molekularen Packungsstrukturen | 33 |
| 3.2.3 | Elementarzelle der Molekülpackung | 36 |
| 3.2.4 | Genauigkeit in der Bestimmung der Elementarzellenparameter | 38 |
| 3.2.5 | Packungsdichte <i>vs.</i> Flächenbedarf pro Molekül | 40 |
| 3.2.6 | Domänen | 42 |
| 3.2.7 | Manipulation | 44 |
| 3.2.8 | Zusammenfassung | 46 |
| 3.3 | Hexa(decyl)- und Hexa(dodecyl)-HBC | 49 |
| 3.3.1 | Vorstellung der Systeme | 49 |

| | | |
|-------|---|----|
| 3.3.2 | Beschreibung der molekularen Ordnung | 50 |
| 3.3.3 | Helligkeitsmodulation | 54 |
| 3.3.4 | Packungsstabilitäten | 56 |
| 3.3.5 | Molekulardynamik (MD) | 58 |
| 3.3.6 | Zusammenfassung | 71 |
| 3.4 | Deca(dodecyl)-C 84 | 72 |
| 3.4.1 | Vorstellung des Systems | 72 |
| 3.4.2 | Beschreibung der molekularen Ordnung | 73 |
| 3.4.3 | Helligkeitsmodulation | 75 |
| 3.4.4 | Zweiter Polytyp | 76 |
| 3.4.5 | Submolekular aufgelöste Muster über den Aromaten | 77 |
| 3.4.6 | Strukturminimierung | 79 |
| 3.4.7 | Zusammenfassung | 81 |
| 3.5 | Deca(dodecyl)-C 82 | 82 |
| 3.5.1 | Vorstellung des Systems | 82 |
| 3.5.2 | Beschreibung der molekularen Ordnung | 83 |
| 3.5.3 | Intramolekularer Kontrast im Bereich der Aromaten | 84 |
| 3.5.4 | Zusammenfassung | 86 |
| 3.6 | Octa(dodecyl)-C 60 | 87 |
| 3.6.1 | Vorstellung des Systems | 87 |
| 3.6.2 | Beschreibung der molekularen Ordnung | 88 |
| 3.6.3 | Helligkeitsmodulation | 90 |
| 3.6.4 | Streifenmuster | 91 |

| | | |
|--------|---|-----|
| 3.6.5 | Zweiter Polytyp | 93 |
| 3.6.6 | Zusammenfassung | 95 |
| 3.7 | Deca(dodecyl)-C 78 | 97 |
| 3.7.1 | Vorstellung des Systems | 97 |
| 3.7.2 | Beschreibung der molekularen Ordnung | 98 |
| 3.7.3 | Monoschicht <i>vs.</i> Mehrfachadsorption | 99 |
| 3.7.4 | Zusammenfassung | 104 |
| 3.8 | Octa(dodecyl)-HBC-cyclophan | 105 |
| 3.8.1 | Vorstellung des Systems | 105 |
| 3.8.2 | Beschreibung der molekularen Ordnung | 105 |
| 3.8.3 | Mehrfachadsorption | 107 |
| 3.8.4 | Zusammenfassung | 109 |
| 3.9 | Hexa(dodecylphenyl)-HBC | 110 |
| 3.9.1 | Vorstellung des Systems | 110 |
| 3.9.2 | Beschreibung der molekularen Ordnung | 111 |
| 3.9.3 | Helligkeitsmodulation und Strukturminimierungen | 113 |
| 3.9.4 | Zusammenfassung | 118 |
| 3.10 | Mono(<i>tert.</i> -butyl)-penta(dodecyl)-HBC | 119 |
| 3.10.1 | Vorstellung des Systems | 119 |
| 3.10.2 | Reihen- und Rosettenstruktur | 120 |
| 3.10.3 | Weitere Packungsstrukturen | 122 |
| 3.10.4 | Diskussion | 124 |
| 3.10.5 | Zusammenfassung | 125 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 3.11 | Di(<i>tert.</i> -butyl)-tetra(dodecyl)-HBC | 127 |
| 3.11.1 | Vorstellung des Systems | 127 |
| 3.11.2 | Blütenstruktur | 127 |
| 3.11.3 | Hexagonal primitive Struktur | 131 |
| 3.11.4 | Zusammenfassung | 134 |
| 3.12 | Deca(3,7-dimethyloctyl)-C 114 | 135 |
| 3.12.1 | Vorstellung des Systems | 135 |
| 3.12.2 | Beschreibung der molekularen Ordnung | 136 |
| 3.12.3 | Zusammenfassung | 139 |
| 4 | Tunnelspektroskopie | 141 |
| 4.1 | Einleitung | 141 |
| 4.2 | Vorstellung der untersuchten Systeme und Zielstellung der Experimente | 143 |
| 4.2.1 | Vorarbeiten | 143 |
| 4.2.2 | Vorstellung der untersuchten Systeme | 143 |
| 4.2.3 | Zielstellung der Messungen | 145 |
| 4.3 | Modell des resonanten Tunnelns | 145 |
| 4.4 | Messung der $I(U)$ -Kurven | 147 |
| 4.5 | Ergebnisse und Diskussion | 149 |
| 4.5.1 | Vorstellung der gemessenen $I(U)$ -Kurven | 149 |
| 4.5.2 | Notwendige Annahmen zur Normierung der $I(U)$ -Kurven | 151 |
| 4.5.3 | Normierung der $I(U)$ -Kurven | 153 |
| 4.5.4 | Diskussion | 155 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 4.6 | <i>Lock-In</i> -Experiment | 161 |
| 4.7 | Zusammenfassung | 162 |
| 5 | Muster über dem Aromaten: Molekül oder Überstruktur des Graphits? | 163 |
| 5.1 | Einleitung | 163 |
| 5.2 | Streifenmuster beim Deca(dodecyl)-C 78 | 164 |
| 5.3 | Punktmuster des Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC | 167 |
| 5.3.1 | Beschreibung der Muster | 167 |
| 5.3.2 | STM-Kontrast und Grenzorbitale | 169 |
| 5.3.3 | Alternative Beschreibung der Muster als Überstruktur des Graphitgitters | 171 |
| 5.4 | Diskussion | 172 |
| 5.5 | Zusammenfassung | 175 |
| 6 | Abschließende Betrachtung und Ausblick | 176 |
| 6.1 | Selbstaggregation | 176 |
| 6.2 | Tunnelspektroskopie | 179 |
| 6.3 | Tunnelkontrast | 180 |
| | Zusammenfassung | 183 |
| A | Abkürzungen | 185 |
| B | Physikalische Größen und Konstanten | 186 |
| | Referenzen | 188 |

Einleitung

In den letzten zwanzig Jahren hat der Begriff „Nanotechnologie“ Einzug in den allgemeinen Sprachgebrauch gehalten. Diese Technologie beschäftigt sich mit Strukturen, die weniger als 100 Nanometer räumliche Ausdehnung umfassen⁴. Ihre Komponenten bestehen im allgemeinen nur aus wenigen Atomen oder Molekülen. Primär zielt die Nanotechnologie auf die Nutzung *neuer* Eigenschaften, die sich aus der Größe nanoskopischer Strukturen ergeben.

Wenngleich die Nanotechnologie größtenteils noch am Anfang ihrer Entwicklung steht, wird sie bereits heute als Schlüsseltechnologie des 21. Jahrhunderts bezeichnet. Ihr Anwendungspotential erscheint unermesslich. Es erstreckt sich von der Medizin und Pharmazie bis hin zur Mikroelektronik und Informationstechnik.

Der Grundstein zur Nanotechnologie wurde in den achtziger Jahren mit der Entwicklung der Rastersondenmikroskopie (1982 Rastertunnelmikroskopie [1] und 1986 Rasterkraftmikroskopie [2]) gelegt. Damit war es erstmals möglich, die einzelnen atomaren und molekularen Bausteine der Materie *direkt* im Realraum abzubilden. Die besondere Bedeutung liegt darin, daß hierbei auch nichtperiodische Strukturen einbezogen sind. Das hohe Auflösungsvermögen eröffnete einen völlig neuen Zugang zur Aufklärung der Struktur/Eigenschafts-Beziehungen. Während traditionelle Methoden der Strukturaufklärung—beispielsweise Beugungsexperimente mit Elektronen- und Röntgenstrahlen oder spektroskopische Methoden wie Röntgen- und UV-Photoemission [3]—über ein Ensemble von Teilchen mitteln, woraus ein Verlust an lokalen Informationen resultiert, ist mit der Rastersondenmikroskopie prinzipiell die Möglichkeit gegeben, auf *einzelne* Objekte zuzugreifen und die Eigenschaften auf molekularer Ebene zu untersuchen. Mit zunehmender Etablierung der Rastersondenmikroskopie wurde immer deutlicher, daß mit dieser Methode auch ein Werkzeug zur Erzeugung nanoskopischer Strukturen zur Verfügung stand [4, 5].

Ein weiterer Ansatz zur Nanostrukturierung besteht im Aufbau von Atom- und Molekülaggregaten zu größeren Systemen (*Bottom-Up*-Strategie) unter Ausnutzung

⁴Die Vorsilbe Nano bedeutet im griechischen Zwerg. 1 Nanometer = 10^{-9} m.

von Selbstaggregationsprozessen [6, 7]. Hierbei ordnen sich die Moleküle zu supramolekularen Architekturen mit definiert periodischen Strukturen aufgrund zahlreicher, meist schwacher zwischenmolekularer Kräfte. Das umfassende Verständnis der Gesetzmäßigkeiten, die dieser Selbstaggregation zugrunde liegen, ist für die zielgerichtete Beeinflussung der Ordnungsprozesse von zentraler Bedeutung. Zahlreiche Forschungsarbeiten der letzten Jahre konzentrierten sich daher auf das Studium der Selbstaggregation der verschiedensten molekularen Systeme. Besondere Aufmerksamkeit wurde der Strukturbildung an Oberflächen entgegengebracht [8, 9, 10, 11]. Molekulare Adsorbatsysteme und ultradünne Schichten gelten als Schlüsselkomponente der Nanotechnologie. Bereits heute finden Schichten aus chemi- und physisorbierten Molekülen Anwendung als Sensoren [12, 13] oder lichtemittierende Dioden [14, 15].

Im Gegensatz zum *Bottom-Up*-Ansatz wird die Verringerung von Strukturgrößen als *Top-Down*-Strategie bezeichnet. Dieser Weg wurde bislang zur Erzeugung mikroelektronischer Schaltkreise beschritten, wofür lithographischen Verfahren zum Einsatz kamen. Das physikalisch technologische Limit der UV-Lithographie liegt jedoch bei etwa 130 Nanometer [16]. Aufgrund dieser Begrenzung wird zunehmend über alternative Konzepte zur Fertigung elektronischer Funktionseinheiten nachgedacht. Es ist denkbar, daß organische Moleküle mit ihren wohl definierten Quantenstrukturen geeignete Komponenten für elektronische Bauelemente in der Dimension weniger Nanometer darstellen. Der Aufbau der funktionellen Strukturen könnte über den *Bottom-Up*-Ansatz realisiert werden. In diesem Zusammenhang sind insbesondere aromatische und π -konjugierte Molekülsysteme zu nennen, die aufgrund ihrer elektronischen Eigenschaften aussichtsreiche Kandidaten für die Realisierung einer solchen molekularen Elektronik sind. Hier reihen sich die in dieser Arbeit untersuchten alkylsubstituierten Hexabenzocoronene ein. Es handelt sich um ausgedehnte, polyzyklische aromatische Moleküle.

Das Hexabenzocoronene besitzt 42 Kohlenstoffatome, die in 13 sechsgliedrigen Ringen zu einem flachen, scheibenförmigen Aromaten miteinander verbunden sind. Mit einem Durchmesser von 11 Å können die aromatischen Scheiben als nanoskaliger, zweidimensionaler Graphitausschnitt betrachtet werden. Von der Verbindungsklasse der alkylsubstituierten Hexabenzocoronene ist bekannt, daß sie kolumnare Aggregate bilden, die durch π - π -Wechselwirkungen zwischen den Aromaten hervorgerufen werden. Diese können in diskotische Mesophasen übergehen, in denen die aromatischen Ebenen der Moleküle verkippt zur Stapelachse ausgerichtet sind. Entlang der aromatischen Stapel wird eine hohe Mobilität elektrischer Ladungsträger beobachtet, die durch die Wechselwirkungen zwischen den delokalisierten Elektronen der π -Orbitale benachbarter Aromaten ermöglicht wird [17, 18, 19]. Nach außen sind die Stapel durch die peripheren Alkylsubstituenten elektrisch isoliert, so daß die Anwendung als supramolekularer Nanodraht möglich erscheint.

In anderer Weise stellen sich die elektronischen Eigenschaften der Moleküle in monomolekularen Adsorbatschichten dar. Tunnelspektroskopische Studien, die auf die Untersuchung der Abhängigkeit des Tunnelstroms von der angelegten Tunnelspannung gerichtet sind, weisen submolekulare Unterschiede in den parallel zur Schichtnormalen gemessenen Strom/Spannungs-Kurven zwischen den aliphatischen und aromatischen Molekülbereichen auf [20]. Während die Alkylbereiche durch einen symmetrischen Kurvenverlauf gekennzeichnet sind, wird für die aromatischen Bereiche eine deutliche Asymmetrie beobachtet. Das Strom/Spannungs-Verhalten der Aromaten ist diodenähnlich. Eine ausgeprägtere Asymmetrie wurde für ein Derivat des Hexabenzocoronens beobachtet, welches mit 60 konjugierten Kohlenstoffatomen ein größeres aromatisches π -System besitzt [21]. Die Unterschiede in den Strom/Spannungs-Kennlinien werden auf eine jeweils unterschiedliche energetische Lage der Grenzorbitale des adsorbierten Moleküls relativ zum Fermi-Niveau von Substrat und Tunnelspitze zurückgeführt.

Das Ziel der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten tunneltunnelmikroskopischen und tunnelspektroskopischen Untersuchungen war ein weiterführendes und vertiefendes Studium der Ordnungsstrukturen und der elektronischen Eigenschaften der an der Grenzfläche zwischen Graphit und organischer Lösung selbstaggregierten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe. Hierfür standen verschiedenartig alkylsubstituierte Systeme zur Verfügung. Zusätzlich zu den bereits erwähnten Hexabenzocoronenen wurde auch eine Reihe dem Hexabenzocoronenen verwandter Molekülsysteme untersucht, die sich hinsichtlich der Form und Größe des aromatischen Molekülteils unterscheiden.

Neben der Untersuchung der Abhängigkeit des Strom/Spannungs-Verhaltens von der Größe des aromatischen Systems standen auch die durch Selbstaggregation ausgebildeten molekularen Ordnungsstrukturen und die Aufklärung zugrunde liegender Gesetzmäßigkeiten im Mittelpunkt des Interesses. Ein wesentliches Ziel der vorliegenden Arbeit besteht darin, zu einem besseren Verständnis des Wechselspiels zwischen Aromaten und peripherem Alkylbereich beizutragen. Es wird aufgezeigt, daß eine genaue Analyse der im Rastertunnelmikroskop aufgelösten Strukturen (Tunnelkontrast) von fundamentaler Bedeutung für die Aufklärung der intermolekularen Ordnung ist. Zudem sind Rückschlüsse auf die elektronischen Eigenschaften der ausgebildeten Ordnungsstrukturen möglich. Ergänzend wurden Computersimulationen durchgeführt, die einen tieferen Einblick in das molekulare Ordnungsverhalten gewähren, als es über das Auflösungsvermögen der Rastertunnelmikroskopie möglich ist.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt: Nach dieser Einleitung werden im Kapitel 1 die verwendeten Methoden vorgestellt. Kapitel 2 beginnt mit einem Überblick über die untersuchten molekularen Systeme. Es werden ferner Aspekte der Probenpräparation, der Versuchsdurchführung und der Bildauswertung behandelt. Eine kurze Beschrei-

bung des Graphitgitters und des zugehörigen Tunnelkontrasts ist ebenfalls gegeben. Kapitel 3 ist dem Ordnungsverhalten der Molekülsysteme gewidmet. Es werden die rastertunnelmikroskopischen Ergebnisse vorgestellt und diskutiert. Hier finden sich auch die Ergebnisse der durchgeführten Computersimulationen. Kapitel 4 beinhaltet die Präsentation der tunnelspektroskopischen Ergebnisse (Strom/Spannungs-Verhalten) und die Diskussion der elektronischen Eigenschaften des Grenzflächensystems. Kapitel 5 beschäftigt sich ausführlich mit charakteristischen Tunnelkontrastphänomenen der Aromaten. Kapitel 6 gibt schließlich eine Zusammenfassung der Arbeit und einen Ausblick.

Kapitel 1

Methoden

1.1 Rastertunnelmikroskopie (STM)

1.1.1 Vorbemerkungen

Aufgrund des Umfangs und der Komplexität der Theorien zur Rastertunnelmikroskopie einschließlich der Tunnelspektroskopie können im Rahmen dieser Arbeit lediglich die grundlegendsten Aspekte und eine geringe Auswahl an Modellen zur Erklärung des Bildkontrasts vorgestellt werden. Wegen dieser Beschränkung sei bereits hier auf die verfügbaren Lehrbücher [22, 23, 24] und die darin zitierte Fachliteratur verwiesen. Ebenso ist zu erwähnen, daß zum gegenwärtigen Zeitpunkt keine umfassende Theorie existiert, die sämtliche Ergebnisse rastertunnelmikroskopischer und tunnelspektroskopischer Untersuchungen zufriedenstellend erklären kann. Dies liegt insbesondere in der Vielzahl der Parameter begründet, die den Tunnelprozeß beeinflussen können. Daher sind auch weiterhin systematische Studien notwendig, um die noch auszuarbeitenden Theorien auf eine gesicherte experimentelle Basis zu stellen.

1.1.2 Prinzip

Die Rastertunnelmikroskopie¹ (*Scanning Tunneling Microscopy*, STM²) ist ein bildgebendes Verfahren zur Charakterisierung von Oberflächen. Sie gehört zu den Me-

¹Die Rastertunnelmikroskopie wurde Anfang der achtziger Jahre von G. Binnig und H. Rohrer im IBM Forschungslaboratorium Zürich entwickelt [1], wofür sie 1986 den Physik-Nobelpreis erhielten.

²Die Abkürzung STM findet ebenso Verwendung zur Bezeichnung des Mikroskops: *Scanning Tunneling Microscope*.

thoden der Rastersondenmikroskopie, die auf einer abstandsabhängigen Wechselwirkung zwischen einer scharfen Spitze (Sonde) und der zu untersuchenden Probenoberfläche basieren. Durch Aufzeichnung der Größe der Wechselwirkung in Abhängigkeit des Ortes der Spitze über der Probe wird ein Bild der lokalen Wechselwirkung erhalten.

Die Rastertunnelmikroskopie nutzt den quantenmechanisch erklärbaren Effekt des Elektronentunnels und ermöglicht die Abbildung nanoskopischer Strukturen im Realraum. Die erzielte Auflösung liegt im atomaren bzw. submolekularen Bereich. Mit einer metallischen Spitze wird in einem Abstand von nur wenigen zehntel Nanometern über eine leitfähige Probe gerastert. Beim Anlegen einer kleinen Spannung U (im Bereich einiger Millivolt bis Volt, konstant) zwischen diesen beiden Elektroden fließt ein Strom I (Größenordnung Pikoampere bis Nanoampere), ohne daß hierfür ein elektrisch leitfähiges Medium notwendig ist (Elektronentunneln). Dieser Tunnelstrom, der in starkem Maße durch den Abstand d zwischen Probe und Spitze bestimmt wird ($I \propto e^{-d/d_0}$), ist die eigentliche Meß- und Regelgröße in der Rastertunnelmikroskopie. Das Funktionsprinzip ist schematisch in Abbildung 1.1 dargestellt.

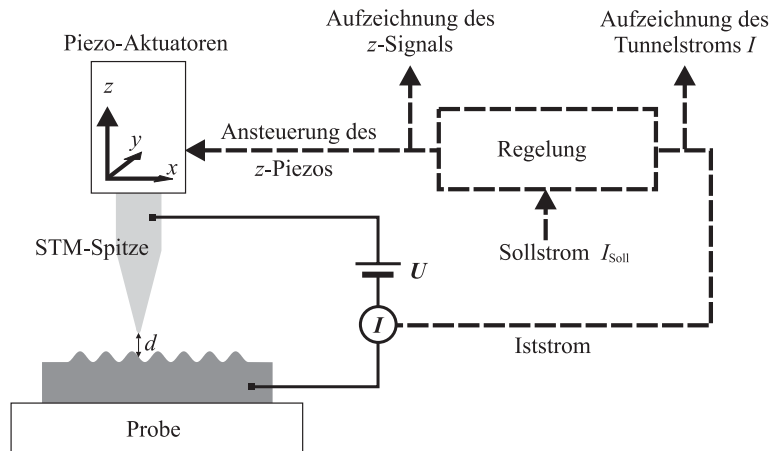


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung zum Funktionsprinzip des Rastertunnelmikroskops. Die z -Positionierung der Spitze über der Probenoberfläche und das Rastern in x, y -Richtung erfolgt durch piezokeramische Aktuatoren. Der Abstand d zwischen Probe und Spitze wird entsprechend dem vorgegebenen Sollstrom I_{Soll} eingestellt.

Die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms I vom Abstand d führt bei kleinsten Abstandsveränderungen, die sich durch das Rastern der Probetopographie ergeben, zu deutlichen Veränderungen des Tunnelstroms. Zudem wird der Strom durch die lokalen elektronischen Gegebenheiten der Probe bestimmt. Die Aufzeichnung des Tunnelstroms bzw. des z -Regelsignals in Abhängigkeit der Ortskoordinaten

x, y ergibt folglich ein Abbild der Probenoberfläche (Tunnelkontrast), das sowohl topographische als auch elektronische Eigenschaften widerspiegelt (Abbildungsmodus des STM, siehe auch Abschnitt 1.1.3). Darüber hinaus hängt der Tunnelstrom auch von der angelegten Spannung U ab. Diese Abhängigkeit wird im spektroskopischen Modus ausgenutzt (Abschnitt 1.2).

Die Einstellung des Abstands der STM-Spitze über der Probe und das Rastern wird durch hochpräzise piezokeramische Aktuatoren³ realisiert. Die genaue Spitzenpositionierung und die exponentielle Strom/Abstands-Abhängigkeit sind der Schlüssel für das außerordentlich hohe Auflösungsvermögen der Rastertunnelmikroskopie (lateral: kleiner 1 Å, vertikal ca. 10^{-2} Å).

1.1.3 Betriebsarten des Rastertunnelmikroskops

Rastern bei konstantem Tunnelstrom

In dieser Betriebsart wird ein bestimmter Wert des Tunnelstroms vorgegeben, der während der Probenrasterung konstant gehalten wird (*constant-current*-Modus). Dies erfolgt über die Justierung des Tunnelabstands d mit Hilfe des Regelkreises. Durch eine entsprechende Spannungsänderung ΔU_z am z -Piezo wird eine Vergrößerung bzw. Verkleinerung des Tunnelabstands erzielt. Die laterale Position (x, y) der STM-Spitze über der Probe ist durch die an den x - und y -Piezos anliegenden Spannungen U_x und U_y definiert. Das aufgezeichnete Signal $U_z(U_x, U_y)$ ergibt die „Topographie“ $z(x, y)$ der Oberfläche, wofür die Empfindlichkeiten der drei piezokeramischen Aktuatoren bekannt sein müssen. Die Interpretation der erhaltenen „Topographie“ ist jedoch nicht trivial, da neben realen, topographischen Eigenschaften (Höhenunterschiede) auch elektronische Gegebenheiten eine Rolle spielen (Abbildung 1.2 a). Die aufgezeichneten Bilder werden kurz als Höhenbilder bezeichnet.

Rastern bei konstanter Abtasthöhe

In dieser Betriebsart ist die Geschwindigkeit des z -Regelkreises auf ein Minimum herabgesetzt, so daß die rasternde STM-Spitze der Korrugation der Oberfläche nicht folgt—sie bleibt bezüglich des z -Piezos auf einer quasi-konstanten Höhe (*constant-height*-Modus, Abbildung 1.2 b). Der Regelkreis bewirkt lediglich die Aufrechterhaltung eines mittleren Tunnelstroms, er reagiert nicht auf die hochfrequenten Komponenten des Tunnelstroms. Diese werden aufgezeichnet und ergeben das STM-

³Die Positionierung beruht auf dem piezoelektrischen Effekt: Piezokeramische Materialien dehnen sich beim Anlegen einer Spannung aus.

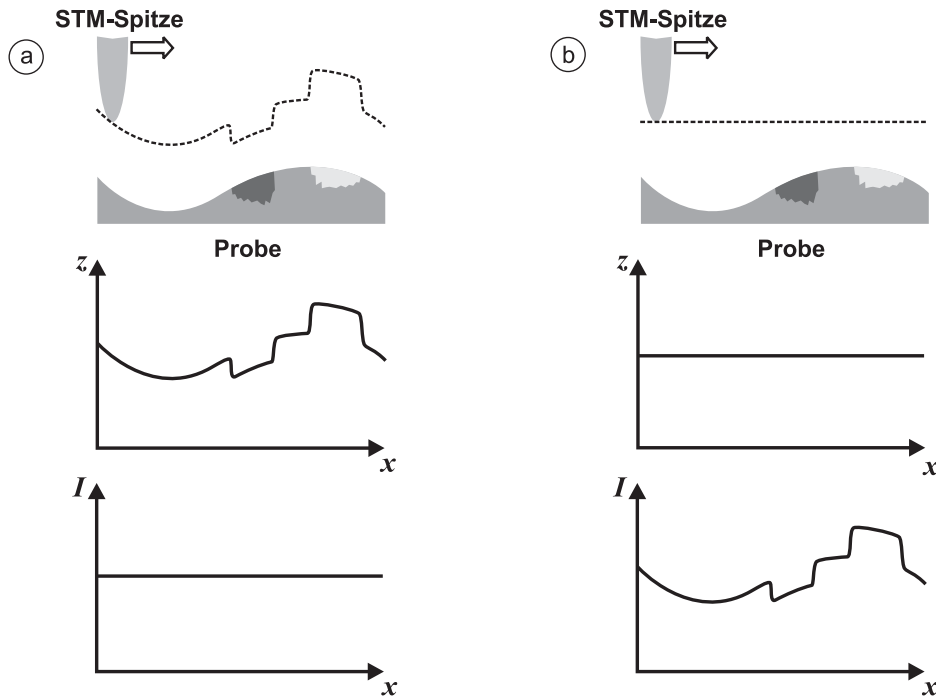


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung der Betriebsarten des Rastertunnelmikroskops. Die Probe weist neben einer Korrugation der Oberfläche auch Orte auf, die aufgrund ihrer elektronischen Struktur einen erhöhten und verringerten Tunnelwiderstand besitzen (hellgrau bzw. dunkelgrau). a) Hohe Regelgeschwindigkeit, *constant-current*-Modus. Die Spitzenpositionen $z(x,y)$ ergeben das STM-Höhenbild. b) Minimale Regelgeschwindigkeit, *constant-height*-Modus. Die aufgezeichneten Tunnelströme $I(x,y)$ ergeben das STM-Strombild.

Strombild. Der *constant-height*-Modus erlaubt gegenüber dem *constant-current*-Modus höhere Rastergeschwindigkeiten, da ein instantanes Nachregeln des Tunnelabstands entfällt. Die Anwendung des *constant-height*-Modus ist jedoch auf sehr glatte Oberflächen beschränkt. Ist die Topographie der Probe durch große Höhenunterschiede gekennzeichnet, besteht die Gefahr, daß Spitze und Oberfläche einander berühren und dadurch Beschädigungen an der Spitze bzw. am zu untersuchenden Material verursacht werden.

Gewöhnlich wird bei hohen Rastergeschwindigkeiten eine höhere Bildauflösung erreicht, da das Rastertunnelmikroskop in diesem Fall unempfindlicher gegenüber den meisten Niederfrequenz-Störungen (mechanische Schwingungen, $1/f$ -Rauschen) ist.

Da im realen Experiment das STM mit einer von Null verschiedenen Regelgeschwindigkeit betrieben wird, ergibt sich sowohl im Strom- als auch im Höhenbild ein Kontrast, der Informationen über die Probenoberfläche liefert.

1.1.4 Tunneleffekt

Wie bereits erwähnt, basiert die Rastertunnelmikroskopie auf dem Tunneleffekt. Als Tunneln wird die Überwindung einer Potentialbarriere durch ein Teilchen bezeichnet, dessen Energie E_T kleiner ist als die Höhe der Barriere E_B . In der klassischen Physik ist dieser Vorgang nicht zu erklären. Der quantenmechanischen Beschreibung zufolge besitzt das Teilchen jedoch eine kleine, aber endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit hinter dem Potentialwall. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens wird durch das Betragsquadrat seiner Wellenfunktion $|\psi|^2$ beschrieben. Das tunnelnde Teilchen in der Rastertunnelmikroskopie ist das Elektron.

Die Potentialbarriere im STM-Experiment ist über den Tunnelabstand d (Breite der Barriere) und die elektronischen Austrittsarbeiten Φ von Probe und Spitze definiert (Höhe der Barriere). In der klassischen Beschreibung müßte dem Elektron ausreichend Energie zugeführt werden, um den Festkörper (Probe bzw. Spitze) verlassen zu können (Anhebung des Elektrons ins Vakuum), bevor es zur anderen Elektrode übergehen und relaxieren kann. In der quantenmechanischen Beschreibung dringt die Wellenfunktion des Elektrons in den verbotenen Bereich der Potentialbarriere ein, klingt dort exponentiell ab und verläßt diesen entsprechend gedämpft auf der anderen Seite. Es treten beim Durchtritt der Welle durch die Barriere keine Unstetigkeiten auf.

Bei einer angelegten Spannung zwischen Probe und Spitze und für den Fall eines eindimensionalen planaren Tunnelkontakts mit einem trapezförmigen Verlauf der Barriere (Abbildung 1.3) gilt folgende vereinfachte Beziehung [25, 26]:

$$I \propto \frac{U}{d} \exp(-2\kappa d). \quad (1.1)$$

$\kappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_e \overline{\Phi}}$, Abklinglänge der Elektronenwellenfunktion

I = Tunnelstrom

U = Tunnelspannung

d = Tunnelabstand zwischen Spitze und Probe (Barrierenbreite)

m_e = effektive Masse des Elektrons

$\overline{\Phi}$ = mittlere Austrittsarbeit von Spitze und Probe (definiert Barrierenhöhe E_B)

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$; h = Plancksches Wirkungsquantum

Durch die angelegte Spannung U wird eine Potentialdifferenz zwischen den Elek-

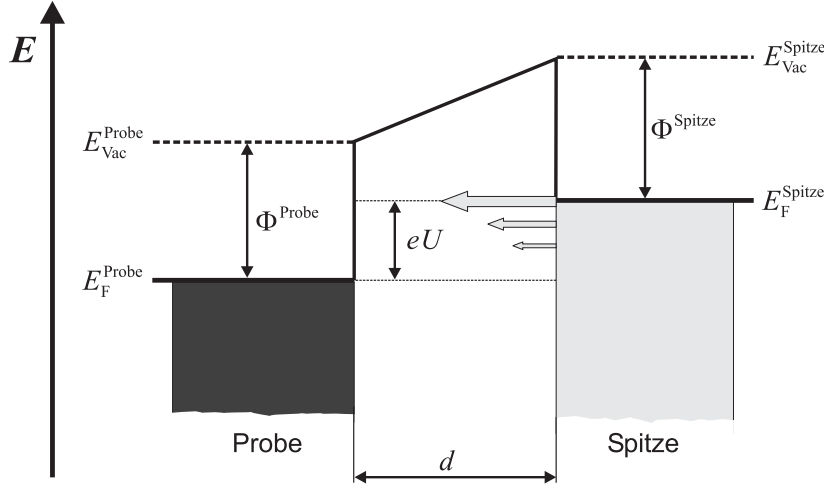


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung der Energieniveaus eines Tunnelkontakts. Durch die angelegte Spannung beträgt der Potentialunterschied zwischen Probe und Spitze eU (Spitze negativ polarisiert). E_F^{Probe} und E_F^{Spitze} sind die Fermi-Energien von Probe und Spitze, E_{Vac}^{Probe} und E_{Vac}^{Spitze} die Vakuumniveaus und Φ^{Probe} und Φ^{Spitze} die jeweiligen Austrittsarbeiten. Die hell- bzw. dunkelgrau markierten Bereiche repräsentieren die besetzten elektronischen Zustände beider Elektroden. Oberhalb der Fermi-Energie liegen die unbesetzten Zustände. Das Tunneln der Elektronen (weiße Pfeile) erfolgt von besetzten Zuständen in unbesetzte in dem vorgegebenen Energiefenster eU .

troden erzeugt. Damit unterscheiden sich die Fermi-Niveaus von Probe und Spitze um den Betrag eU . Innerhalb des vorgegebenen Energiefensters eU tunneln Elektronen aus besetzten Zuständen der einen Elektrode in unbesetzte Zustände der gegenüberliegenden Elektrode. Die Tunnelwahrscheinlichkeit der Elektronen hängt dabei von ihrer energetischen Position bezüglich des Fermi-Niveaus ab. Elektronen unmittelbar am Fermi-Niveau besitzen die niedrigste Tunnelbarriere (definiert über die Austrittsarbeit Φ) und leisten demzufolge einen stärkeren Beitrag zum Tunnelstrom als tiefer liegende entsprechend Formel 1.1. Dieser Sachverhalt wird durch die unterschiedlich langen weißen Pfeile in Abbildung 1.3 dargestellt. Der Gesamtstrom ergibt sich als Summe der Teilströme im Energiefenster eU . Es ist darauf hinzuweisen, daß die Tunnelwahrscheinlichkeit ebenso von der Anzahl der besetzten und unbesetzten Zustände (Zustandsdichten) der beiden Elektroden und den Übergangsmatrixelementen abhängt. Diese Abhängigkeiten wurden bisher nicht berücksichtigt. Eine Einbeziehung der elektronischen Zustände und die quantenmechanische Beschreibung des Übergangs des Elektrons zwischen den Zuständen der gegenüberliegenden Elektroden ist beispielsweise mit der Methode des Transfer-Hamilton-Operators gegeben, die im nächsten Abschnitt vorgestellt wird.

1.1.5 Methode des Transfer-Hamilton-Operators

Eine der etabliertesten Theorien zum Tunnelprozeß ist die von Oppenheimer [27] und Bardeen [28] entwickelte und von Tersoff und Hamann [29] auf das Rastertunnelmikroskop angewandte Methode des Transfer-Hamilton-Operators.

Die ungestörten elektronischen Zustände der beiden Elektroden Spitze und Probe werden über die Wellenfunktionen ψ_μ und ψ_ν beschrieben, der Übergang des Elektrons zwischen ihnen durch den Transfer-Hamilton-Operator \mathbf{H}_T . Es ergibt sich das Übergangsmatrixelement $M_{\mu\nu}$, welches die Tunnelwahrscheinlichkeit beschreibt:

$$M_{\mu\nu} = \langle \psi_\mu | \mathbf{H}_T | \psi_\nu \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \int d\vec{S} \cdot (\psi_\mu^* \nabla \psi_\nu - \psi_\nu \nabla \psi_\mu^*). \quad (1.2)$$

Das Integral wird über eine Fläche ausgewertet, die innerhalb der Potentialbarriere zwischen den beiden Elektroden liegt.

Der Tunnelstrom läßt sich wie folgt als Summe von Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den elektronischen Zuständen der Spitze und der Probe beschreiben:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} f(E_\mu) [1 - f(E_\nu + eU)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu). \quad (1.3)$$

$f(E)$ ist die Fermi-Funktion,

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1}, \quad (1.4)$$

e die Elementarladung und U die angelegte Tunnelspannung. E_μ und E_ν sind die Energien der Zustände ψ_μ und ψ_ν in Abwesenheit von Tunneln. Die Delta-Funktion $\delta(E_\mu - E_\nu)$ beschreibt die Energieerhaltung für den Fall des elastischen Tunnelns (Energie des tunnelnden Elektrons bleibt konstant).

Das Hauptproblem bei der Berechnung des Tunnelstroms liegt bei den Übergangsmatrixelementen. Tersoff und Hamann [29, 30] betrachteten die STM-Spitze näherungsweise als lokal sphärisch und beschrieben den elektronischen Zustand durch eine Wellenfunktion mit reinem s -Charakter (Quantenzahl $l = 0$). Die elektronischen Zustände der Probenoberfläche werden als Blochwellen formuliert. Im Limit nied-

riger Temperaturen (Besetzungswahrscheinlichkeit der Zustände am Fermi-Niveau gleich Eins) und geringer Tunnelspannungen (Millivoltbereich) gilt:

$$I \propto U n_\mu(E_F) \underbrace{\sum_\nu |\psi_\nu(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_\nu - E_F)}_{n_\nu(E_F)} \quad (1.5)$$

Damit ist der Tunnelstrom direkt proportional zur Zustandsdichte der Spitze n_μ am Fermi-Niveau und der lokalen Zustandsdichte der Probe n_ν , gemessen am Ort \vec{r}_0 der Spitzenelektrode (\vec{r}_0 ist das Zentrum der Spitzenkrümmung). Insofern repräsentieren gleiche Tunnelströme Orte konstanter Zustandsdichte. Desweiteren besteht eine lineare Abhängigkeit von der angelegten Tunnelspannung (Ohmsches Verhalten).

1.1.6 Tunneln durch molekulare Adsorbatschichten

Neben der Untersuchung reiner Probenoberflächen ist es ebenso möglich, molekulare Adsorbatschichten rastertunnelmikroskopisch abzubilden. In diesem Fall befinden sich die adsorbierten Moleküle im Tunnelspalt zwischen der STM-Spitze und dem leitfähigen Substrat und damit innerhalb der zu durchtunnelnden Barriere. Die nichtleitenden Adsorbatmoleküle lassen sich abbilden, wenn diese durch elektronische Wechselwirkungen mit dem Substrat dessen lokale Zustandsdichte beeinflussen oder die Transmissionswahrscheinlichkeit der tunnelnden Elektronen verändern.

Nach Spong *et al.* können physisorbierte Moleküle durch das STM *indirekt* abgebildet werden [31]. Entscheidend ist die Polarisierbarkeit der Moleküle bzw. einzelner Molekülfragmente. Das über die angelegte Spannung U hervorgerufene elektrische Feld verursacht im Molekül Ladungsverschiebungen. Die auf diese Weise hervorgerufenen Dipole induzieren lokale Veränderungen der Zustandsdichte des Substrats, die im STM-Bild sichtbar werden und Informationen über das Adsorbat liefern.

Das sogenannte Resonanzmodell wurde u.a. von Mizutani *et al.* zur Beschreibung des durch physisorbierte Moleküle hervorgerufenen Kontrasts vorgeschlagen [32]. Da das adsorbierte Molekül über diskrete elektronische Niveaus (Molekülorbitale) verfügt, existieren innerhalb der Tunnelbarriere erlaubte elektronische Zustände. Diese bewirken eine Aufspaltung der Barriere. Eine erste Barriere tritt zwischen STM-Spitze und Molekül auf, eine zweite zwischen Molekül und Substratoberfläche (Abbildung 1.4).

Während die Breite der ersten Barriere spezifisch für die Wechselwirkungen zwischen Substrat und Molekül ist (Gleichgewichtsabstand), wird die Breite der zweiten Bar-

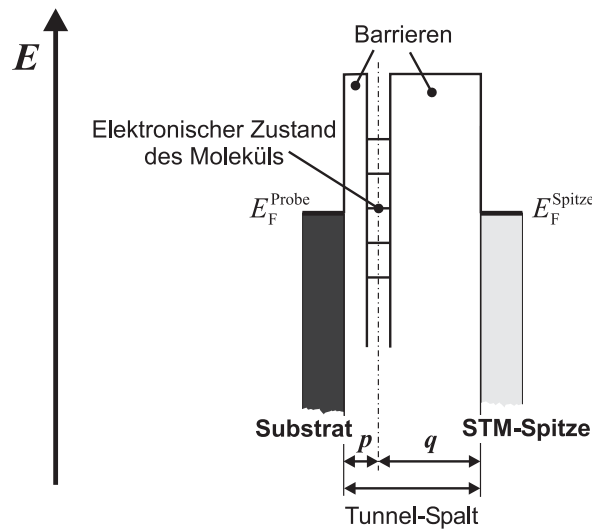


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung der Energieniveaus des Tunnelkontakts bei Anwesenheit eines Moleküls innerhalb der Tunnelbarriere (ohne angelegte Tunnelspannung). p und q sind die Abstände zwischen Molekülmittelpunkt und Substratoberfläche bzw. STM-Spitze.

riere durch die Tunnelparameter I_{Soll} und U bestimmt. Energetisch nehmen die Molekülorbitale des physisorbierten Moleküls gegenüber den elektronischen Zuständen des Substrats definierte Positionen ein. Für bestimmte Tunnelspannungen besteht die Möglichkeit, daß der Prozeß des Tunnelns über elektronische Zustände des adsorbierten Moleküls erfolgt—es findet resonantes Tunneln über eine Doppelbarriere statt. Die Transmissionswahrscheinlichkeit ist in diesem Fall signifikant höher. Ein ausführliche Betrachtung des Resonanzmodells erfolgt im Abschnitt 4.3.

1.2 Tunnelspektroskopie

Gegenüber der Rastertunnelmikroskopie, in der eine Probenoberfläche bei einer konstanten Tunnelspannung U abgebildet wird, erfolgt in der Tunnelspektroskopie eine systematische Veränderung dieses Tunnelparameters und die Untersuchung des Einflusses auf den Tunnelstrom. Da über den Spannungsparameter festgelegt ist, welche elektronischen Zustände am Tunnelprozeß teilnehmen, werden über den aufgezeichneten Tunnelstrom Informationen hinsichtlich der elektronischen Struktur der Probenoberfläche zugänglich. Durch Kombination von Rastertunnelmikroskopie und Tunnelspektroskopie wird eine Raum- und Energieauflösung erzielt, die unter den Methoden der Oberflächencharakterisierung einzigartig ist.

Folgende vereinfachte Beziehung beschreibt die Abhängigkeit des Tunnelstroms I von den Zustandsdichten n_μ und n_ν von Spitze und Probe, der Transmissionswahrscheinlichkeit P und der Probenspannung U :

$$I \propto \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathcal{E} \, n_\mu(\mathcal{E}) \, n_\nu(\vec{r}, \mathcal{E} + eU) \, f_\mu(\mathcal{E}) \, [1 - f_\nu(\vec{r}, \mathcal{E} + eU)] \, P(\vec{r}, \mathcal{E}, eU). \quad (1.6)$$

\mathcal{E} ist die Energie gemessen vom Fermi-Niveau der Spitze bzw. der Probe ($\mathcal{E} = E - E_F$), \vec{r} die untersuchte Position auf der Probe. Entsprechend Formel 1.6 ergibt sich für eine bestimmte Spannung U der Tunnelstrom als Integral über die jeweils besetzten und unbesetzten Zustände der Spitze bzw. der Probe. Die Transmissionswahrscheinlichkeit P berücksichtigt die unterschiedlichen Barrierenhöhen der tunnelnden Elektronen. Sie ist gegeben durch:

$$P(\mathcal{E}, eU) = \exp\left(-\frac{2d}{\hbar} \sqrt{2m_e \bar{\Phi} + \frac{eU}{2} - \mathcal{E}}\right). \quad (1.7)$$

Zur Realisierung des tunnelspektroskopischen Experiments gibt es verschiedene Möglichkeiten. Eine Zusammenstellung der etablierten Methoden ist in vielen Lehrbüchern der Rastertunnelmikroskopie zu finden [22]. Der einfachste Zugang zu spektroskopischen Informationen gelingt über die Aufzeichnung von STM-Bildern bei verschiedenen Probenspannungen. Bereits in den frühesten Arbeiten von Binnig *et al.* wurde die Spannungsabhängigkeit des Tunnelkontrasts deutlich [33]. Veränderungen der Tunnelspannung führten dazu, daß Siliziumatome der Si(111) (7×7)-Elementarzelle *wahlweise* abgebildet werden konnten. Die Autoren schlußfolgerten, daß diese Effekte auf das Tunneln von Elektronen aus unterschiedlichen elektronischen Zuständen zurückzuführen sind.

Eine andere Möglichkeit zur Aufzeichnung tunnelspektroskopischer Daten besteht in der Messung von Strom/Spannungs-Kurven ($I(U)$ -Kennlinien) über definierten Positionen der Probenoberfläche. Während des Durchfahrens der Spannungsrampe und dem Auslesen der Stromwerte wird die STM-Spitze in ihrer vertikalen und lateralen Position konstant gehalten. Ein Maß für die lokale Zustandsdichte ist die normierte differentielle Leitfähigkeit [29, 34]:

$$\frac{dI/dU}{I/U}(U). \quad (1.8)$$

Ein direkter experimenteller Zugang zur differentiellen Leitfähigkeit wird über die *Lock-In*-Technik ermöglicht (siehe unten).

Tunnelspektroskopische Experimente sind nicht allein auf Festkörperoberflächen begrenzt. Prinzipiell können auch adsorbierte Atome [34] oder molekulare Objekte [35, 36] untersucht werden, die sich im Tunnelspalt zwischen Spitze und leitfähigem Substrat befinden. Bei monomolekularer Bedeckung des Substrats ist die Möglichkeit zur tunnelspektroskopischen Untersuchung eines *einzelnen* Moleküls gegeben.

***Lock-In*-Technik**

Die *Lock-In*-Technik wird benutzt, um extrem kleine oder sehr verrauschte Signale zu detektieren. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis kann hierbei bis zu 10^{-4} betragen.

Die *Lock-In*-Technik basiert auf der Modulation eines Parameters des Experiments (in der Tunnelspektroskopie die Probenspannung U) mit einer Referenzfrequenz, so daß die zu messende Größe (Tunnelstrom I) ebenfalls mit dieser Frequenz moduliert ist. Der *Lock-In*-Verstärker detektiert nur die Amplitude des modulierten Meßsignals. Ein unbekannter Anteil des detektierten Meßsignals ist auf Rauschen zurückzuführen. Nach Multiplikation des verrauschten Meßsignals mit der Referenzfrequenz und zeitlicher Integration werden die Störfrequenzen herausgemittelt. Dies liefert die Amplitude und die Phase des Meßsignals.

Mathematisch läßt sich das modulierte und durch Rauschen beeinträchtigte Meßsignal $V_{\text{Exp.}}$ ausdrücken durch

$$V_{\text{Exp.}} = V_{\text{Signal}} \sin(\omega_{\text{Ref.}} t + \theta_{\text{Signal}}) + \text{Rauschen}, \quad (1.9)$$

wobei $\omega_{\text{Ref.}}$ die Modulationsfrequenz, θ_{Signal} die Phasenverschiebung aufgrund des experimentellen Aufbaus und V_{Signal} das Produkt aus dem eigentlichen Meßsignal A_{Signal} und der Amplitude der Modulation $B_{\text{Modulation}}$ ist:

$$V_{\text{Signal}} = A_{\text{Signal}} B_{\text{Modulation}}. \quad (1.10)$$

Intern wird eine zweite Schwingung V_{Intern} mit der Frequenz ω_{Lock} erzeugt:

$$V_{\text{Intern}} = \sin(\omega_{\text{Lock}} t + \theta_{\text{Ref.}}). \quad (1.11)$$

$\theta_{\text{Ref.}}$ sei hierbei eine frei wählbare Phasenverschiebung. Wird $V_{\text{Exp.}}$ mit V_{Intern} sowie mit einer um $\frac{\pi}{2}$ phasenverschobenen Referenzfrequenz V_{Intern} multipliziert, so läßt sich dies folgendermaßen darstellen:

$$V_1 = \{V_{\text{Signal}} \sin(\omega_{\text{Ref.}} t + \theta_{\text{Signal}}) + \text{Rauschen}\} \sin(\omega_{\text{Lock}} t + \theta_{\text{Ref.}}) \quad (1.12)$$

$$V_2 = \{V_{\text{Signal}} \sin(\omega_{\text{Ref.}} t + \theta_{\text{Signal}}) + \text{Rauschen}\} \cos(\omega_{\text{Lock}} t + \theta_{\text{Ref.}}). \quad (1.13)$$

Wird Gleichung 1.12 ausmultipliziert und umgeformt, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} V_1 = & \frac{1}{2} V_{\text{Signal}} [\cos\{(\omega_{\text{Ref.}} - \omega_{\text{Lock}}) t + \theta_{\text{Signal}} - \theta_{\text{Ref.}}\} - \\ & \cos\{(\omega_{\text{Ref.}} + \omega_{\text{Lock}}) t + \theta_{\text{Signal}} + \theta_{\text{Ref.}}\}] + \text{Rauschen} \sin(\omega_{\text{Lock}} t + \theta_{\text{Ref.}}). \end{aligned} \quad (1.14)$$

Wird anschließend ein Tiefpass-Filter darauf angewendet, so werden alle modulierten Signale zu Null, nur für $\omega_{\text{Ref.}} = \omega_{\text{Lock}}$ ergibt sich ein konstanter, zeitlich unabhängiger Wert:

$$V_1 = \frac{1}{2} V_{\text{Signal}} \cos(\theta_{\text{Signal}} - \theta_{\text{Ref.}}). \quad (1.15)$$

Für Gleichung 1.13 ergibt sich nach analoger Vorgehensweise

$$V_2 = \frac{1}{2} V_{\text{Signal}} \sin(\theta_{\text{Signal}} - \theta_{\text{Ref.}}). \quad (1.16)$$

Laut Konvention gelten folgende Bezeichnungen:

$$\begin{aligned} X &:= V_{\text{Signal}} \cos(\theta_{\text{Signal}} - \theta_{\text{Ref.}}), & \text{in-Phasen-Komponente} \\ Y &:= V_{\text{Signal}} \sin(\theta_{\text{Signal}} - \theta_{\text{Ref.}}), & \text{quadratische Komponente.} \end{aligned}$$

Vom *Lock-In*-Verstärker werden die beiden Komponenten X und Y sowie die Gesamtamplitude $R = \sqrt{X^2 + Y^2}$ ausgegeben. Da $\theta_{\text{Ref.}}$ frei wählbar ist, kann $\theta_{\text{Ref.}} = \theta_{\text{Signal}}$ gesetzt werden. In diesem Fall ist Y konstant Null, und X liefert

die Amplitude des Meßsignals (ΔI in tunnelspektroskopischen Messungen) mit korrektem Vorzeichen. Der Quotient aus ΔI und ΔU strebt für kleine Spannungsmodulationen gegen die differentielle Leitfähigkeit $dI/dU(U)$.

Zur experimentellen Umsetzung des *Lock-In*-Experiments in der Tunnelspektroskopie werden die einzelnen Stufen der durchfahrenen Spannungsrampe durch eine kleine, hochfrequente Wechselspannung dU überlagert und die resultierende Änderung im Tunnelstrom dI in Abhängigkeit des aktuellen Rampenwertes U aufgezeichnet. Hierbei muß die Modulationsfrequenz hinreichend hoch gewählt werden, um möglichst viele Schwingungsperioden pro eingestellter Spannungsstufe zu realisieren. Zur Gewährleistung einer konstanten Spitzenposition über dem zu untersuchenden Molekül (vertikale und horizontale Position) ist es notwendig, die Zeitspanne des Durchfahrens der gesamten Spannungsrampe minimal zu gestalten. Typische Akquisitionzeiten pro Spannungswert liegen daher bei einigen hundert Mikrosekunden. Die schrittweise Erhöhung der Spannung erfolgt also mit einer Frequenz von einigen Kilohertz. Die Modulationsfrequenz sollte mindestens um eine Zehnerpotenz größer sein.

1.3 Molekülsimulation

1.3.1 Kraftfeldbasierte Minimierung (MM)

Unter Minimierung eines Moleküls bzw. eines Molekülensembles (*Molecular Mechanics*, MM) wird das Auffinden eines Punktes im multidimensionalen Konformationsraum verstanden, bei dem die resultierende aller Kräfte F Null ergibt. Die *potentielle* Energie E_{pot} des molekularen Systems befindet sich damit im Minimum:

$$-\frac{dE_{\text{pot}}}{d\vec{r}_i} = F \stackrel{!}{=} 0. \quad (1.17)$$

\vec{r}_i sind hierbei die atomaren Koordinaten der Moleküle.

Der Minimierung liegt ein iterativer Algorithmus zugrunde, wobei bei jedem Iterationsschritt die Koordinaten \vec{r}_i verändert werden und die potentielle Energie des Gesamtsystems bestimmt wird. Diese ergibt sich aus dem verwendeten Kraftfeld. Das Kraftfeld ist ein Satz von Energiefunktionen der interatomaren Abstände und der internen Molekülkoordinaten (Bindungslängen, Winkel, Diederwinkel). Diese Energiefunktionen beschreiben die bindenden und nichtbindenden Wechselwirkungen des molekularen Ensembles. Kinetische Energiebeiträge bzw. thermische Anregungen werden nicht betrachtet.

Ausgehend von einer willkürlichen Startkonformation führt der Minimierungsalgorithmus das molekulare System in das nächstgelegene *lokale* Minimum auf der Potentialhyperfläche. Diese Konformation des Ensembles stellt einen stabilen Punkt dar. Es handelt sich im allgemeinen jedoch nicht um das *globale* Minimum. Dieses aufzufinden stellt für multidimensionale Systeme eine große Herausforderung dar.

Minimierungen berücksichtigen keine Entropieeffekte. Das minimierte Ensemble gibt auch keine Auskunft über die zeitliche Entwicklung des Systems. Die elektronische Struktur der Moleküle wird über das Kraftfeld nicht beschrieben.

1.3.2 Molekulardynamische Simulation (MD)

Molekulardynamische Simulationen (*Molecular Dynamics*, MD) beinhalten die Lösung der klassischen Bewegungsgleichungen (Newtonsche Bewegungsgleichungen) des N -Teilchensystems.

$$\vec{f}_i = m_i \vec{a}_i \quad (1.18)$$

\vec{f}_i ist die am i -ten Teilchen angreifende Kraft, m_i die Masse und \vec{a}_i die Beschleunigung des i -ten Teilchens. Die Kraft wird über die Ableitung der potentiellen Energie E_{pot} berechnet:

$$-\frac{dE_{\text{pot}}}{d\vec{r}_i} = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2}. \quad (1.19)$$

Mit dem bekannten Ausdruck für die potentielle Energie (Kraftfeld), den Teilchenmassen und den Anfangspositionen ist es möglich, Gleichung 1.19 für die Zeitpunkte t und $t + \Delta t$ zu lösen. Die Lösungen der Differentialgleichungen liefern somit die Trajektorie des Systems durch den Konformations- bzw. Impulsraum und beschreiben seine zeitliche Entwicklung. So sind während der MD-Simulation für die Moleküle verschiedene Bereiche des Phasenraums zugänglich. Das Ergebnis der MD-Simulation ist ein Gleichgewichtszustand des molekularen Ensembles, der unabhängig von der Startkonformation⁴ ist. Dies stellt einen wesentlichen Unterschied gegenüber den Minimierungen dar. Desweiteren werden in einer MD-Simulation thermische Anregungen der Moleküle berücksichtigt (Translation, Rotation, Schwingungen). Dies schließt entropische Effekte mit ein.

⁴Ergodizität vorausgesetzt [37]

Kapitel 2

Experimentelles

2.1 Überblick über die untersuchten Moleküle

Abbildung 2.1 zeigt eine Zusammenstellung der in dieser Arbeit untersuchten Moleküle. Ihre chemische Synthese erfolgte im Arbeitskreis von Prof. K. Müllen am Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz. Es handelt sich um polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, PAH) unterschiedlicher Größe und Symmetrie, die unter Umgebungsbedingungen feste Substanzen sind. Die aromatischen Bereiche sind starr und scheibenförmig. An der Peripherie der Aromaten befinden sich konformativ flexible, löslichkeitsvermittelnde Alkylsubstituenten. Die Löslichkeit der Moleküle ist infolge der ausgedehnten aromatischen Bereiche nur sehr gering. Chlorierte aromatische Lösungsmittel wie 1,2,4-Trichlorbenzol haben sich als geeignet erwiesen, die molekularen Aggregate aufzubrechen. Die Bezeichnung des aromatischen Grundkörpers, auf den sich alle Systeme formal zurückführen lassen, ist Hexabenzocoronen (HBC). Er umfaßt 42 konjugierte Kohlenstoffatome (beispielsweise **1** und **2**). Der größte hier untersuchte Aromat (**5**) besitzt 114 Kohlenstoffatome.

Alle in Abbildung 2.1 vorgestellten Systeme **1–12** wurden bezüglich ihres Ordnungsverhaltens an der fest/flüssig-Grenzfläche zwischen organischer Moleküllösung und der Basalfläche von Graphit rastertunnelmikroskopisch untersucht. Die Ergebnisse hierzu werden in Kapitel 3 diskutiert. Tunnelspektroskopische Messungen wurden an den Systemen **1**, **3** und **4** vorgenommen (Kapitel 4). Molekulardynamisch wurde die zweidimensionale Ordnungsstruktur von **1** simuliert (Kapitel 3, Abschnitt 3.3.5).

Zum Zwecke einer einfachen Benennung der Moleküle wurden in Anlehnung an die

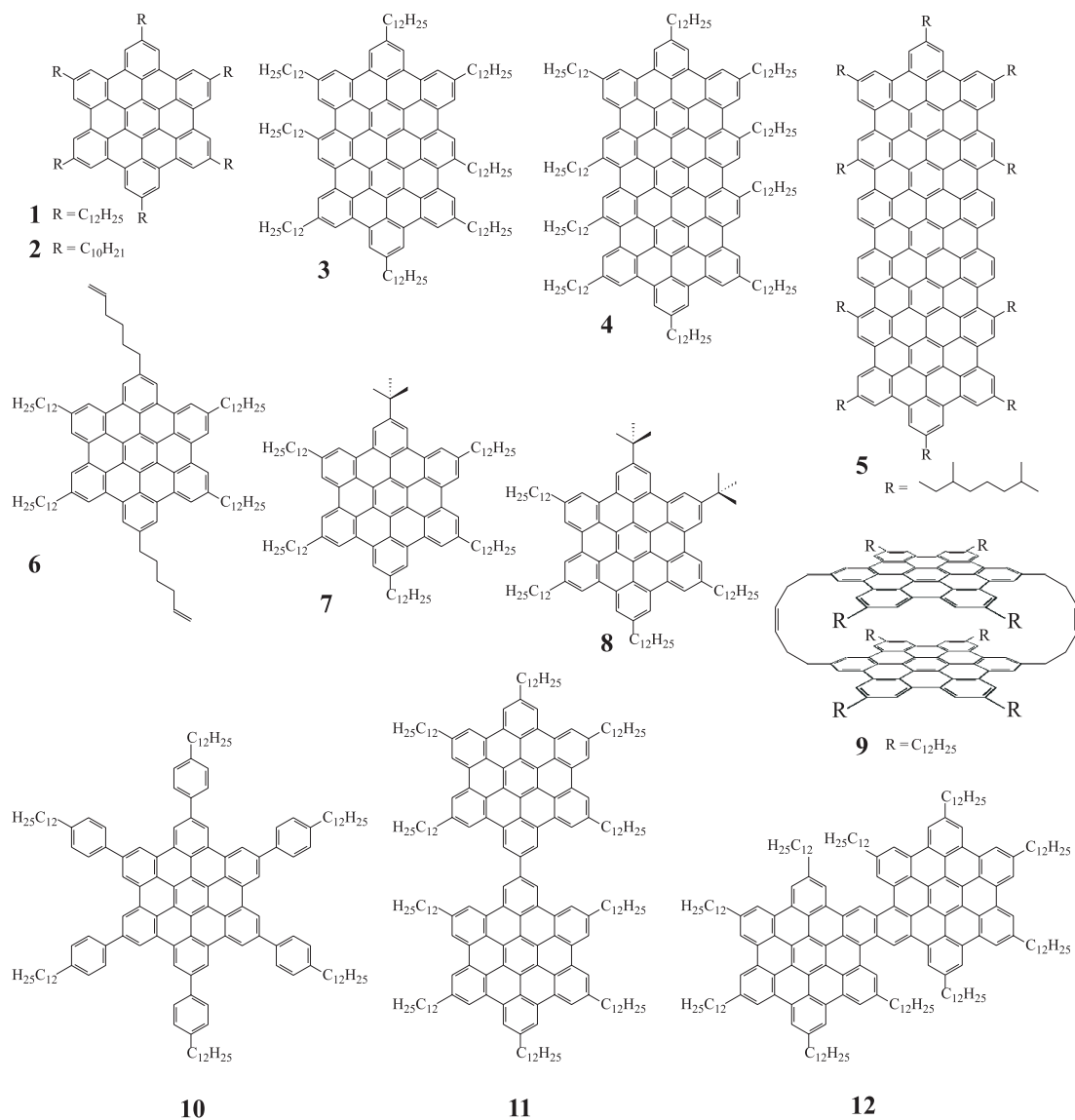


Abbildung 2.1: Untersuchte Moleküle **1–12**. Die Molekülbezeichnungen sind in Tabelle 2.1 gegeben.

wissenschaftliche IUPAC¹-Nomenklatur Trivialnamen eingeführt, die in Tabelle 2.1 aufgelistet sind. Die Bezeichnung der Moleküle nach IUPAC wurde wegen der resultierenden langen Namen nicht für jedes System vorgenommen.

¹International Union of Pure and Applied Chemistry

| Nummer | Trivialname |
|--------|---|
| | Bezeichnung nach IUPAC |
| 1 | Hexa(dodecyl)-HBC |
| | Hexa(<i>n</i> -dodecyl)hexa- <i>peri</i> -hexabenzocoronen |
| 2 | Hexa(decyl)-HBC |
| | Hexa(<i>n</i> -decyl)hexa- <i>peri</i> -hexabenzocoronen |
| 3 | Octa(dodecyl)-C 60 |
| | |
| 4 | Deca(dodecyl)-C 78 |
| | |
| 5 | Deca(3,7-dimethyloctyl)-C 114 |
| | |
| 6 | Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC |
| | 2,11-Di(hex-5-enyl)-5,8,14,17-tetra(<i>n</i> -dodecyl)hexa- <i>peri</i> -hexabenzocoronen |
| 7 | Mono(<i>tert.</i>-butyl)-penta(dodecyl)-HBC |
| | 2- <i>Tert.</i> -butyl-5,8,11,14,17-penta(<i>n</i> -dodecyl)hexa- <i>peri</i> -hexabenzocoronen |
| 8 | Di(<i>tert.</i>-butyl)-tetra(dodecyl)-HBC |
| | 2,5-Di- <i>tert.</i> -butyl-8,11,14,17-tetra(<i>n</i> -dodecyl)hexa- <i>peri</i> -hexabenzocoronen |
| 9 | Octa(dodecyl)-HBC-cyclophan |
| | |
| 10 | Hexa(dodecylphenyl)-HBC |
| | Hexa(4- <i>n</i> -dodecylphen-1-yl)hexa- <i>peri</i> -hexabenzocoronen |
| 11 | Deca(dodecyl)-C 84 |
| | 2,2'-Bis[5,8,11,14,17-penta(<i>n</i> -dodecyl)hexa- <i>peri</i> -hexabenzocoronenyl] |
| 12 | Deca(dodecyl)-C 82 |
| | |

Tabelle 2.1: In der vorliegenden Arbeit verwendete Trivialnamen der Moleküle und Bezeichnungen nach IUPAC (wegen der langen Namen nicht für jedes System spezifiziert).

2.2 Graphit als Substrat

2.2.1 Struktur

Graphit ist unter Normalbedingungen die thermodynamisch stabile Modifikation des Kohlenstoffs. Es liegt eine Schichtstruktur vor. Innerhalb einer Schicht existieren zwischen jedem Atom und drei nächsten Nachbarn kovalente Bindungen. Die Hybridisierung ist sp^2 . Die an der Hybridisierung nichtbeteiligten Valenzelektronen besetzen die zur Schichtebene senkrecht stehenden p_z -Orbitale. Die Gesamtheit der p_z -Orbitale bildet ein delokalisiertes π -System und verursacht zweidimensionales metallisches Verhalten [38]. Die Leitfähigkeit entlang der Ebenen ist entsprechend hoch ($2,6 \times 10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$). Die Anordnung der Kohlenstoffatome einer Schicht erzeugt ein aus Hexagonen bestehendes, wabenförmiges Gitter (Abbildung 2.2). Der Abstand zwischen nächsten Nachbarn (kovalent gebundene) beträgt $1,42 \text{ \AA}$. Zweitnächste Nachbarn—hiervon gibt es jeweils sechs—sind $2,46 \text{ \AA}$ voneinander entfernt.

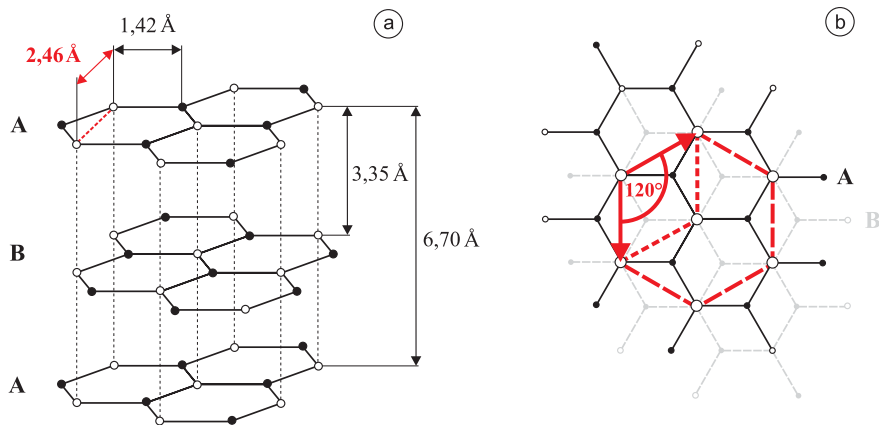


Abbildung 2.2: Gitterstruktur des Graphits. Volle und leere Kreise repräsentieren jeweils kristallographisch identische (symmetrieäquivalente) Kohlenstoffatome (α - und β -Atome). a) Perspektivische Ansicht von der Seite, b) Draufsicht auf die oberste Schicht (Basalfäche) **A** mit angegebenen Einheitsvektoren der hexagonalen Graphitgitter-Elementarzelle, in grau die darunterliegende Schicht **B**.

Der Zusammenhalt zwischen den Schichten wird über van der Waals-Kräfte erklärt. Die Leitfähigkeit senkrecht zu den Schichten ist um vier Größenordnungen kleiner als entlang der Schichten [38]. Aufeinander folgende Schichten sind gegeneinander versetzt angeordnet, so daß die Hälfte der Kohlenstoffatome einer Schicht direkt über bzw. unter den Zentren der Hexagone der benachbarten Schicht liegen. Die so realisierte Stapelfolge ist A–B–A–B. Die Beträge der hexagonalen Gittervektoren der x, y -Ebene sind $2,46 \text{ \AA}$ (zweitnächste Nachbarn). Die Gitterkonstante in z -Richtung

wird durch den Abstand übernächster Schichten festgelegt. Dieser beträgt $6,70 \text{ \AA}$. Eine weitere Stapelmöglichkeit der Graphitschichten ist A–B–C–A–B–C.

Aufgrund der schwachen Bindungskräfte zwischen den Schichten verglichen mit den Kräften zwischen den Atomen innerhalb einer Schicht können die einzelnen Schichtebenen leicht voneinander getrennt werden. Dies geschieht am einfachsten durch Aufkleben und Abziehen eines Klebestreifens. Auf diese Weise lassen sich atomar flache, einkristalline Terrassen präparieren, die sich über einige Quadratmikrometer erstrecken. Die Oberfläche des Schichtkristalls ist weitgehend chemisch inert. Aufgrund von Unterschieden der einzelnen einkristallinen Bereiche hinsichtlich ihrer Form, Größe und Ausrichtung ergibt sich in der Gesamtheit eine mosaikartige Struktur der Graphitoberfläche. Dies schließt eine Verkipfung der einzelnen einkristallinen Bereiche zueinander mit ein.

2.2.2 STM-Kontrast

In den atomar aufgelösten STM-Bildern der Graphitoberfläche tritt effektiv nur jedes zweite Kohlenstoffatom bzw. jedes Hexagon des Graphitgitters deutlich hervor. Das wiedergegebene Muster entspricht damit der Struktur, die über die Einheitsvektoren der Graphitgitter-Elementarzelle beschrieben wird (siehe Abbildung 2.3). Dieser unerwartete Tunnelkontrast wird in der Literatur meist auf die elektronische Inäquivalenz der α - und β -Atome zurückgeführt [39]. Ebenso wird in Betracht gezogen, daß die *Zentren* der Hexagone einen höheren Tunnelstrom verursachen [40]. Ungeachtet der ungeklärten Ursachen des auftretenden Kontrasts können die abgebildeten Periodizitäten des Graphitgitters zur Kalibrierung des Rastertunnelmikroskops benutzt werden. Ferner ist es möglich, die Orientierung des Gitters zu bestimmen. Die Kenntnis über den Verlauf der Graphitachsen (Zickzack- und $\sqrt{3}$ -Achsen, Abbildung 2.3) ist von besonderer Bedeutung bei der Analyse adsorbierter Molekülschichten.

2.3 Rastertunnelmikroskopie

2.3.1 Rastertunnelmikroskop

Zum überwiegenden Teil wurde ein im Arbeitskreis von Prof. J. P. Rabe gebauter Meßkopf benutzt, dessen Design an das „beetle-type“-STM angelehnt ist [41, 42]. Der schematische Aufbau des Meßkopfes ist in Abbildung 2.4 gegeben. Die Grobannäherung zwischen Substrat und STM-Spitze zu Beginn des Experiments erfolgt manuell, die Feinannäherung durch geregelte Kontraktion der Piezos. Die Positions-

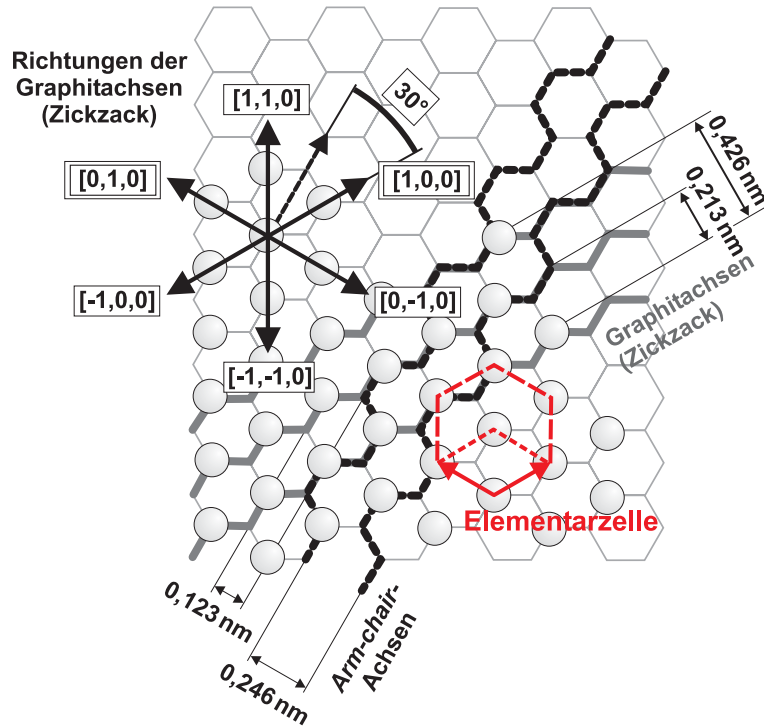


Abbildung 2.3: Das STM ermöglicht die Auflösung der Graphitgitter-Elementarzelle. Dies ist gleichbedeutend mit der Auflösung jedes Hexagons bzw. jedes zweiten Kohlenstoffatoms (weiße Kreise). Es lassen sich zwei Typen von Gitterachsen klassifizieren, die zueinander um 30° rotiert liegen: die Zickzack-Graphitachsen (verlaufen in Richtung der Einheitsvektoren der Graphitgitter-Elementarzelle) und die sogenannten $\sqrt{3}$ -Achsen (auch als *arm-chair*-Achsen bezeichnet). Die Bezeichnung „ $\sqrt{3}$ “ resultiert aus dem Längenverhältnis der Einheitsvektoren: $0,426\text{ nm} = \sqrt{3} \times 0,246\text{ nm}$.

veränderung zwischen Probe und STM-Spitze wird ausschließlich über die mit dem Probenhalter verbundenen Piezoröhrchen realisiert. Das Piezoröhrchen, an dem die STM-Spitze befestigt ist, wird nicht angesteuert².

Die Ansteuerung des Meßkopfes und die Datenaufnahme erfolgte über eine kommerzielle Software (SCALA 3.1) und Elektronik (OMICRON [43]). Ein Funktionsgenerator ermöglichte die Addition kurzer Spannungspulse auf die Tunnelgleichspannung. Die Spannungspulse haben sich als geeignetes Mittel erwiesen, die Prozesse der molekularen Adsorption und Selbstaggregation zu stimulieren. Desweiteren verursachen die Spannungspulse Feldverdampfungs- und Migrationsprozesse, die zur Veränderung der Geometrie der STM-Spitze führen. Bei einer einsetzenden Verschlechte-

²Die Spitze ist ausschließlich deshalb an einem Piezoröhrchen gehalten, da auf diese Weise thermisch bedingte Drift minimiert wird (gleiche Materialeigenschaften aller vier Piezos).

zung des Auflösungsvermögens während des STM-Experiments bestand daher die Möglichkeit, über moderate Spannungspulse eine Verbesserung der Abbildungseigenschaften der Tunnelspitze zu erzielen.

Ferner wurde ein kommerzielles *low-current*-STM der Firma Digital Instruments, Inc., benutzt [44].

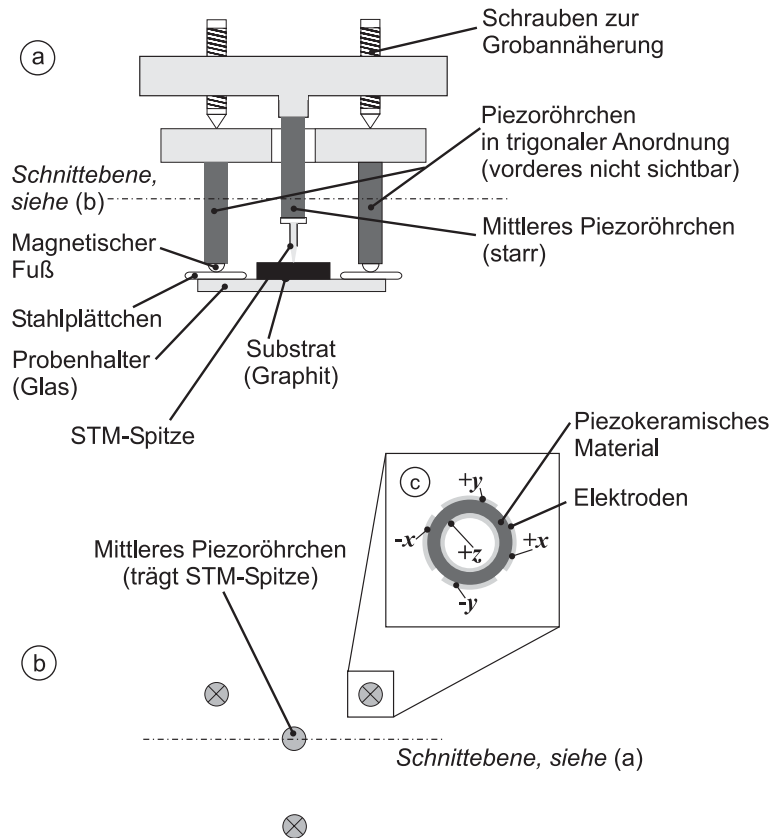


Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau des STM-Meßkopfes („beetle-type“). Die Bewegung des Substrats relativ zur STM-Spitze wird über die trigonal angeordneten Piezoröhrchen realisiert. Dies schließt die z-Positionierung der Probe mit ein. a) Seitlicher Schnitt. b) Horizontaler Schnitt durch die Piezoröhrchen. c) Vergrößerte Darstellung eines horizontalen Schnitts durch ein Piezoröhrchen: Im Inneren befindet sich die Gegenelektrode (+z) für die vier außen liegenden Elektroden +x, -x, +y und -y, die das Rastern in der x,y-Ebene ermöglichen. Die an der +z-Elektrode anliegende Spannung reguliert die z-Position der Probe relativ zur starr gehaltenen STM-Spitze.

2.3.2 Probenpräparation

Substrat

Als Substrat wurde synthetisch hergestellter Graphit verwendet (*Highly Oriented Pyrolytic Graphite*, Union Carbide, Qualität ZYB). Dieser war mittels Zweikomponentenkleber auf einem Probenträger aus Quarzglas befestigt und mit kolloidalem Silber (TED PELLA, Inc.) leitfähig mit den am Quarzglas angebrachten metallischen Füßen verbunden. Vor jeder Messung wurde eine saubere Spaltfläche durch Aufkleben und Abziehen eines Klebestreifens erzeugt. Die metallischen Füße des Probenträgers wurden über Magnete an die piezokeramischen Röhrchen des STM-Meßkopfes gekoppelt.

Tunnelspitzen

Die STM-Spitzen wurden ausschließlich durch schräges Abkneifen eines Platin/Iridium-Drahtes (Pt/Ir: 80 %/20 %, Durchmesser = 0,25 mm; GoodFellow GmbH) erzeugt. Die Erfolgsquote, über dieses einfache mechanische Präparationsverfahren hochauflösende Tunnelspitzen zu erzeugen, liegt bei etwa 50 %.

Moleküllösungen

Die Feststoffe wurden jeweils in 1,2,4-Trichlorbenzol (99 %; Aldrich) gelöst. Gegebenenfalls wurden zur Unterstützung des Lösungsprozesses die Lösungen erwärmt (unter 100 °C) und geschüttelt. Bei verbleibendem ungelösten Feststoffanteil sind die so erzeugten Lösungen gesättigte Lösungen ($\sim 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$). Durch Abnahme des Überstands und erneuter Zugabe von Lösungsmittel wurden diese verdünnt. Die in einem Tropfen enthaltene Stoffmenge ist trotz der geringen Konzentrationen ausreichend für eine vollständige Substratbedeckung und die Ausbildung mehrerer Moleküllagen.

2.3.3 *In-situ*-Experiment

Die tunnelmikroskopischen und tunnelspektroskopischen Untersuchungen erfolgten unter Umgebungsbedingungen und *in situ*. Dies bedeutet, daß die Tunnelspitze während der gesamten Messung in den Flüssigkeitsfilm der auf das Graphitsubstrat

aufgetragenen Moleküllösung eingetaucht ist³. Tunnelspannungspulse während der Messung dienten der Spitzenkonditionierung und wurden zur Stimulation des molekularen Adsorptions- und Ordnungsprozesses genutzt. Durch die Verdunstung des Lösungsmittels erhöhte sich die Moleküllkonzentration während der Messung, bis schließlich kein Lösungsmittel mehr vorhanden war. Präzise Konzentrationsangaben sind daher nicht möglich. Die Verdunstung des Lösungsmittels begrenzte die Dauer eines jeden Experiments auf etwa zwei Stunden.

Die x, y -Kalibrierung des Rastertunnelmikroskops erfolgte auf der Basis der aufgelösten Graphitgitterstruktur.

Die in dieser Arbeit präsentierten STM-Aufnahmen sind im allgemeinen Strombilder (aufgenommen im quasi-*constant-height*-Modus, siehe Abschnitt 1.1.3). In Ausnahmefällen werden auch Höhenbilder gezeigt, worauf explizit hingewiesen wird.

Die Aufzeichnung der tunnelspektroskopischen Daten (Strom/Spannungs-Kurven) erfolgte aus dem laufenden STM-Experiment heraus. Hierzu wurde der Prozeß der Probenrasterung unterbrochen und die STM-Spitze an die zu untersuchende Position des abgebildeten Moleküllgitters gefahren. Das Durchfahren der Spannungsrampe und die Messung des resultierenden Tunnelstroms erfolgte bei konstanter vertikaler und lateraler Spitzenposition (Regelkreis abgeschaltet). Es wurden jeweils 100 Strom/Spannungs-Paare pro Kurve aufgezeichnet (typische Parameter: Akquisitionszeit pro Datenpunkt: $160\text{ }\mu\text{s}$, Verzögerungszeit⁴: $50\text{ }\mu\text{s}$). Üblicherweise wurden zum Zwecke der Mittelung mehrere Kurven aufgenommen.

2.4 Bildauswertung

Die in dieser Arbeit gezeigten STM-Bilder wurden mit Hilfe der digitalen Bildverarbeitung analysiert. Hierzu wurde die Software SPIP (*Scanning Probe Image Processor*, Image Metrology ApS) genutzt. Sie erlaubt die Auswertung der Bildpixel (numerische Werte, 16 bit) über die Fourier-Transformation. Die periodischen Strukturen des Realraums (aufgelöster Kontrast des Graphit- oder Moleküllgitters) werden in der zweidimensionalen, fouriertransformierten Darstellung (inverser Raum)

³Das organische Lösungsmittel ist nicht elektrisch leitfähig.

⁴Dieser Parameter legt fest, wieviel Zeit nach Erhöhung des Rampenwertes vergeht, bevor für den neu eingestellten Spannungswert die Datenakquisition beginnt.

als Peaks wiedergegeben, wobei die Peaks die entsprechenden Frequenzen und Richtungen der im Realraum befindlichen Periodizitäten repräsentieren. Mit Hilfe der digitalen Bildverarbeitung konnten ebenso rasterbedingte Bildverzerrungen⁵ korrigiert werden.

2.5 Molekülsimulation

Die Molekülsimulationen erfolgten auf einer Workstation *Silicon Graphics Indigo 2XZ* (200 MHz, 128 MB RAM). Es wurde die kommerzielle Software *Insight II* 4.0.0 [45] genutzt. Die Berechnungen basierten auf dem Kraftfeld PCFF⁶ (Grundlegende Simulationsparameter: nichtbindende Wechselwirkungen *atom based*, *cut-off*-Distanz 0,95 nm, Konvergenzkriterium bei Minimierungen 0,001 kcal mol⁻¹ Å⁻¹).

⁵Bildverzerrungen entstehen beispielsweise durch nicht exakt kalibrierte Piezoscanner und thermisch bedingte Probendrift.

⁶PCFF ist ein speziell für Polymere und organische Materialien bei Molecular Simulation, Inc., entwickeltes Kraftfeld. Es ist eine Erweiterung des *Consistent Force Field*, CFF91 [46, 47].

Kapitel 3

Selbstaggregation

3.1 Einleitung

Unter molekularer Selbstaggregation versteht man die spontane Assoziation von Molekülen unter Ausbildung stabiler, hochgeordneter Strukturen aufgrund schwacher, nichtkovalenter Bindungen. Die Stabilität der Strukturen basiert insbesondere auf der großen Anzahl der inter- und intramolekular realisierten nichtkovalenten Bindungen. Ihr Zustandekommen resultiert aus einem komplexen Zusammenspiel der verschiedensten attraktiven und repulsiven Wechselwirkungsanteile (van der Waals-Wechselwirkungen¹, π - π -Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen, Coulomb-Abstoßung der Kerne und der Elektronen, Abstoßung zwischen Elektronen aufgrund des Pauli-Prinzips, u.a.).

Da mit der Ausbildung geordneter Aggregate zahlreiche Freiheitsgrade (insbesondere Translations- und Rotationsfreiheitsgrade) eingefroren werden, resultiert hieraus eine Abnahme der Entropie des *molekularen Systems*. Insofern ist die Entstehung periodischer zwei- und dreidimensionaler Strukturen zunächst nicht begünstigt. Die Triebkraft zur Selbstaggregation ist vielmehr die Verringerung der Freien Enthalpie G des molekularen Systems und ein Zuwachs an Entropie in seiner Umgebung. Aufgrund der Komplexität der Wechselwirkungen im nanoskopischen Bereich und oftmals auch angesichts der Unkenntnis über die einflußgebenden Faktoren stellt das detaillierte Verständnis um das Selbstaggregationsverhalten molekularer Systeme eine große Herausforderung dar.

¹Van der Waals-Kräfte sind die attraktiven Wechselwirkungen zwischen neutralen Molekülen. Ihr Ursprung liegt in den Wechselwirkungen zwischen permanenten und induzierten Dipolen und Multipolen höherer Ordnung.

In den folgenden Abschnitten dieses Kapitels werden die Ergebnisse der rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen diskutiert, die sich mit dem Studium des Packungsverhaltens der in Abbildung 2.1 gezeigten alkylsubstituierten PAHs auf Graphit beschäftigen. Zusätzlich werden die Ergebnisse von Computersimulationen vorgestellt. Diese beinhalteten energetische Strukturminimierungen und molekulardynamische Simulationen. Sie gewähren einen weitaus tieferen Einblick in die Phänomene der Selbstaggregation, als es über eine alleinige rastertunnelmikroskopische Betrachtung der Systeme möglich ist. Die durchgeführten Experimente schließen unmittelbar an die von R. Epsch im Rahmen ihrer Doktorarbeit durchgeführten rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen an, die sich mit dem Einfluß funktionseller, am Aromaten gebundener Gruppen auf das Ordnungsverhalten der Moleküle beschäftigten [21].

In der vorliegenden Arbeit sind die Ordnungsstrukturen der größeren aromatischen Systeme mit mehr als 42 konjugierten Kohlenstoffatomen von besonderem Interesse. Im Gegensatz zu den HBC-Systemen zeichnen sich diese durch eine deutlich anisotrope Form der aromatischen Bereiche aus, die rastertunnelmikroskopisch aufgelöst werden können. Damit ist die Möglichkeit gegeben, die Orientierung der Aromaten bezüglich des darunterliegenden Graphitgitters aufzuklären. Ein wesentliches Ziel der Arbeit besteht darin, die Strukturbildung innerhalb der Adsorbatschichten als Ergebnis des Wechselspiels zwischen Aromaten und peripherem Alkylbereich besser zu verstehen.

Von grundlegender Bedeutung ist ebenso die Klärung der Frage, bis zu welcher Größe des konjugierten Systems eine Ausbildung geordneter Monoschichten dokumentiert werden kann, da mit zunehmender Ausdehnung der aromatischen Bereiche die Entstehung molekularer Stapel gefördert wird. Es ist bekannt, daß HBC-Systeme aufgrund attraktiver π - π -Wechselwirkungen zwischen den Aromaten kolumnare Flüssigkristalle bilden [17, 48]. Diese bereits im Lösungsmittel stattfindende Strukturbildung kann mit der Bildung zweidimensionaler Molekülanordnungen auf dem Graphitsubstrat konkurrieren. Ferner stünde eine solche Stapelung der Aromaten dem Ziel der elektronischen *Einzelmolekül*-Charakterisierung mittels tunnel-spektroskopischer Methoden (Kapitel 4) entgegen. Hierzu ist die Immobilisierung der Moleküle auf der Substratoberfläche in Form einer *Monolage* Voraussetzung.

Neben der Beschreibung der zweidimensionalen Molekülkristalle müssen auch Aspekte des Bild- bzw. Molekülkontrasts² diskutiert werden, die hinsichtlich der richtigen Interpretation der rastertunnelmikroskopischen Aufnahmen wichtig sind. So wird es beispielsweise an entsprechender Stelle notwendig sein, die Möglichkeit der Abbildung von Mehrfachschichten zu prüfen. Eine weitere Betrachtung der Problematik um den Molekülkontrast wird in den Kapiteln 4 und 5 stattfinden.

²Hiermit ist die Variation des aufgezeichneten Tunnelstroms innerhalb der abgebildeten Molekülschicht gemeint.

Anhand der für das Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC vorliegenden Ergebnisse werden in den Unterabschnitten 3.2.2 bis 3.2.7 grundsätzliche Aspekte zur Selbstaggregation und Interpretation der STM-Daten vorgestellt. Aufgrund des allgemeingültigen Charakters der hier getroffenen Aussagen lassen sich diese auf die anderen untersuchten Systeme (Abschnitte 3.3 bis 3.12) übertragen. Die im Einzelfall beobachteten Besonderheiten ermöglichen weitere Einblicke in das Ordnungsverhalten und vertiefen damit das Gesamtverständnis.

3.2 Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC

3.2.1 Vorstellung des Systems

Charakteristisch für das hier vorgestellte Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC ist das Substitutionsmuster an der Peripherie des polyzyklischen Aromatengerüsts. Durch die Einführung zweier Hexenylgruppen in gegenüberliegender Position ist die ursprüngliche sechszählige Symmetrie des HBC (sechszählige Drehachse) auf eine zweizählige reduziert (Abbildung 3.1). Gleichzeitig mit dieser Substitution trägt das Molekül zwei Doppelbindungen als funktionelle Gruppen, die Verknüpfungen zwischen benachbarten Molekülen ermöglichen.

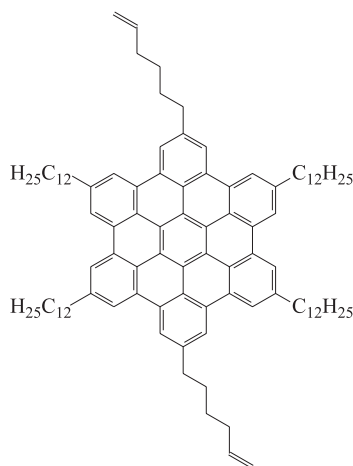


Abbildung 3.1: Chemische Strukturformel des Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC.

Hinsichtlich der Selbstaggregation an der fest/flüssig-Grenzfläche zeichnet sich das Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC durch eine bemerkenswerte Stabilität und Reproduzierbarkeit der erzeugten zweidimensionalen (2D) Molekülkristalle aus, was in dieser Weise für alle anderen hier vorgestellten Systeme nicht beobachtet werden konnte. Ebenso beispiellos ist das sofortige Einsetzen der 2D-Kristallisation unmittelbar mit dem Aufbringen der Probenlösung auf das Substrat, wobei Spannungspulse zur Initiierung der Selbstaggregation in der Regel nicht notwendig sind. Die in der Monolage ausgebildeten Strukturen sind von außergewöhnlich hoher Ordnung und einheitlicher Orientierung. Sie erstrecken sich über vergleichsweise große Bereiche von mehr als $(100 \times 100) \text{ nm}^2$, die über Stunden stabil abgebildet werden können. Für das Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC ließ sich—im Gegensatz zu vielen anderen HBC-Systemen—nur eine einzige 2D-Kristallmodifikation dokumentieren. Packungsfehler werden im allgemeinen nicht beobachtet.

3.2.2 Allgemeine Bemerkungen zur Charakterisierung der molekularen Packungsstrukturen

Abbildung 3.2 a zeigt ein STM-Strombild der Molekülanordnung des Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC-Systems. Die hellen Bereiche sind Positionen höheren Tunnelstroms und können den aromatischen Scheiben zugeordnet werden [49], wie es auch für Naphthalin- und Triphenylen-Derivate [50, 51] und weitere aromatische Verbindungen [31, 52] beschrieben wurde. Die chemische Strukturformel des Aromaten ist exemplarisch über das Bild gelegt und vermittelt einen Eindruck über die Größenverhältnisse zwischen dem molekularen Objekt und seinem Erscheinungsbild in der STM-Aufnahme.

Gegenüber den Aromaten ist der Beitrag der Alkylketten zum Tunnelstrom signifikant kleiner. Sie erscheinen daher dunkler, werden selbst aber nicht aufgelöst. Der Molekülkontrast gibt auch keinen Hinweis auf die Positionen der endständigen Doppelbindungen der beiden Hexenylgruppen (siehe Strukturformel in Abbildung 3.1). Eine veränderte Tunnelwahrscheinlichkeit gegenüber dem aliphatischen Bereich wäre aufgrund der ungleichen elektronischen Situation durchaus denkbar, was notwendigerweise zu einem veränderten Kontrast führen sollte.

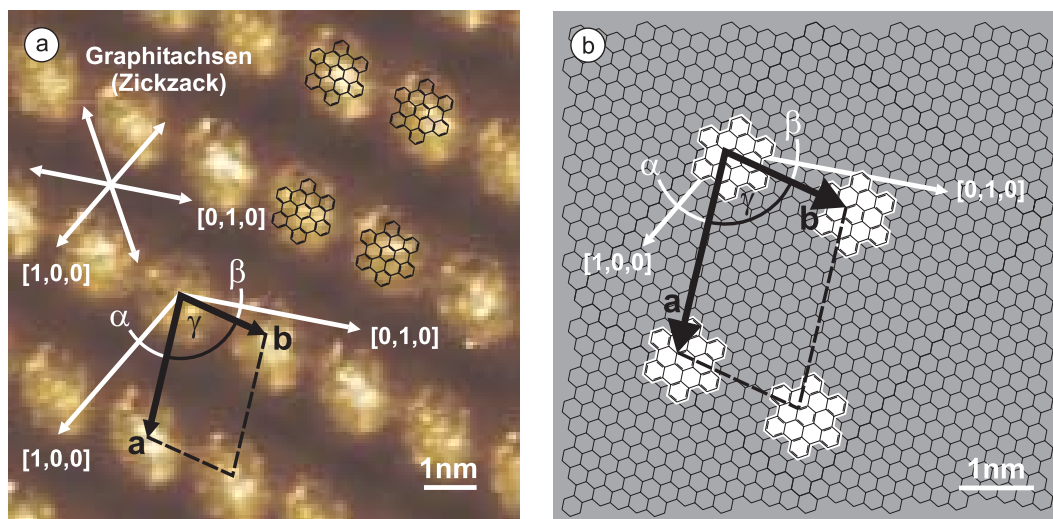


Abbildung 3.2: a) STM-Strombild der zweidimensionalen Molekülanordnung des Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC mit Angabe der Orientierung des Graphitgitters (weiße Pfeile) und Angabe der Elementarzelle der Molekülpackung (schwarz). Packungsparameter: $|\vec{a}| = (2,67 \pm 0,10) \text{ nm}$, $|\vec{b}| = (1,80 \pm 0,05) \text{ nm}$, Winkel: $\gamma = 78^\circ \pm 3^\circ$, $\alpha = 26^\circ \pm 2^\circ$, $\beta = 16^\circ \pm 2^\circ$, Fläche: $A = (4,70 \pm 0,23) \text{ nm}^2$; STM-Abbildungsparameter: $U_{\text{Probe}} = -0,89 \text{ V}$, $I_{\text{Soll}} = 0,05 \text{ nA}$, $v_{\text{Raster}} = 1953 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$, ursprünglicher Rasterbereich $(30 \times 30) \text{ nm}^2$. b) Zugehörige schematische Darstellung für die Anordnung der Aromaten: Exemplarisch sind vier Aromaten dargestellt, wobei angenommen wird, daß sie bezüglich der obersten Substratlage eine versetzte Position analog zur Stapelweise im Graphit einnehmen.

Aus den unterschiedlichen Tunnelwahrscheinlichkeiten über den aromatischen und aliphatischen Molekülbereichen resultieren im *constant-current*-Modus Höhenunterschiede, die nicht der Probentopographie entsprechen: Die Aromaten erscheinen höher, die Bereiche der Alkylketten niedriger. Das Gegenteil ist der Fall. Die Abschätzung des mittleren Durchmessers einer Alkylkette auf Grundlage der van der Waals-Kontur³ ergibt einen Wert von 0,45 nm. Als Maß für die Dicke eines Aromaten kann der interplanare Abstand der HBC-Scheiben in 3D-Kristallen herangezogen werden, für welchen in der Literatur ein Wert von 0,34 nm angegeben wird [53]. Demzufolge überragen die Alkylketten die Aromaten um 0,11 nm.

Die in der Monolage ausgebildete Molekülkristallstruktur wird durch die Angabe der Elementarzelle charakterisiert (Abbildung 3.2 a). Dies beinhaltet die Elementarzellenvektoren \vec{a} und \vec{b} und den durch diese eingeschlossenen Winkel γ . Darüber hinaus ist die Orientierung der Elementarzelle bezüglich des darunterliegenden Substratgitters von Bedeutung. Eine Aussage hierüber wird durch die Winkel α und β getroffen, wobei $\alpha + \beta + \gamma = 120^\circ$ gilt. Diese bezeichnen die Winkel zwischen den Elementarzellenvektoren \vec{a} bzw. \vec{b} und der nächstgelegenen Graphitachse (Zickzack-Achse), wie es in der schematischen Darstellung in Abbildung 3.2 b gezeigt wird⁴. Zur vollständigen Charakterisierung der Molekülkristallstruktur ist auch die Information über die Orientierung der Moleküle bezüglich des Graphits notwendig sowie die Angabe über die exakte Position der Adsorption auf dem Substratgitter. Aufgrund des erzielten Bildkontrasts sind gesicherte Aussagen hierzu jedoch nicht möglich. Überdies wird in der Literatur noch immer die Frage diskutiert, welche Positionen des Graphitgitters (α - oder β -Atome oder Zentren der Graphitwaben) maßgebend für den STM-Kontrast sind [40].

Wegen der strukturellen Ähnlichkeit der aromatischen Scheiben mit der polyzyklischen Wabenstruktur einer Graphitschicht ist es gerechtfertigt anzunehmen, daß die Aromaten flach auf dem Substrat adsorbieren und dabei gegenüber der obersten Graphitebene Positionen einnehmen, die der typischen A–B–A–B-Stapelfolge im Graphit entsprechen. Diese versetzte Anordnungsweise wurde bei der Ausrichtung der Aromaten in der schematischen Darstellung in Abbildung 3.2 b berücksichtigt. Kraftfeldbasierte Strukturminimierungen (einzeln Aromat auf Graphit ohne Einbeziehung der Seitenketten) weisen aber auch eine um 30° rotierte Variante des Aromaten gegenüber dem Graphitgitter als lokales Minimum aus. Hingegen konnte eine A–B–B-Stapelweise⁵ nicht als strukturelles Minimum identifiziert werden (zur Verdeutlichung der Anordnungsweisen siehe Abbildung 3.3).

³Die Visualisierung der van der Waals-Kontur erfolgte mit der Software Insight II 4.0.0 [45].

⁴Die Angabe des Winkels β ist redundant, da er bereits über die Winkel α und γ definiert ist. Der Übersichtlichkeit wegen wird er bei der Beschreibung der Molekülpackungen dennoch mit spezifiziert.

⁵Zur Unterscheidung zwischen Substrat und Adsorbat: Der unterstrichene Buchstabe steht für den adsorbierten Aromaten.

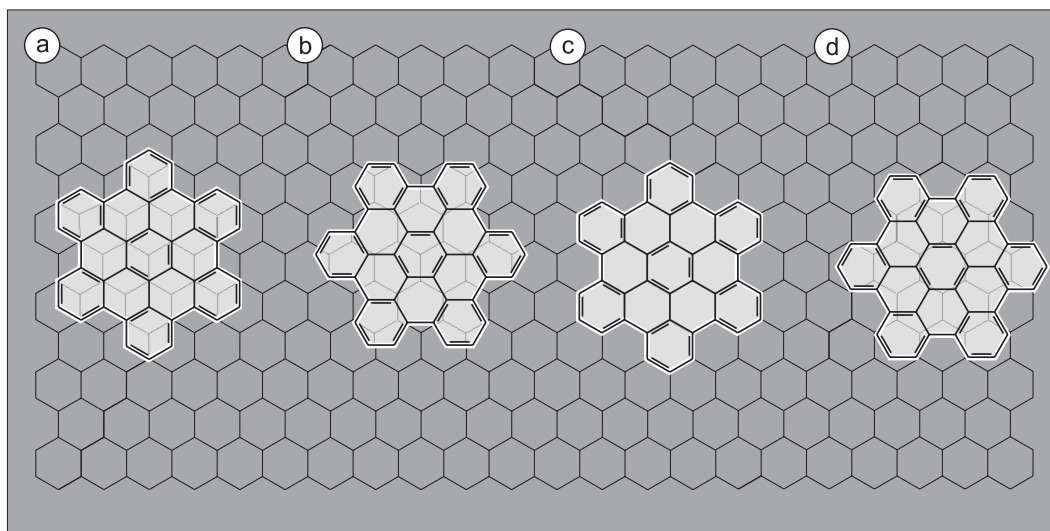


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung verschiedener Anordnungsmöglichkeiten der Aromaten auf dem Substratgitter (nur oberste Graphitlage B ist spezifiziert): a) plausible A-B-A-Stapelweise, b) von der plausible Anordnung abgeleitete, um 30° rotierte Variante (ebenfalls ein Minimum der potentiellen Energie), c) A-B-B-Stapelung (kein energetisches Minimum), d) von der A-B-B-Stapelweise abgeleitete, um 30° rotierte Variante (kein energetisches Minimum).

Den Rechnungen zufolge ist die potentielle Energie der um 30° rotierten Variante um $0,2 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ größer als die der plausible A-B-A-Anordnung. Unter Berücksichtigung der thermischen Anregung der Moleküle bei $T = 298 \text{ K}$ ($k_B T N_A = 10,4 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$) ist dieser Energieunterschied jedoch zu vernachlässigen. Insofern sind beide Strukturminima als gleichwertig zu betrachten.

Ungeachtet der Ergebnisse der Strukturminimierungen könnten in der plausible A-B-A-Anordnung der Aromaten auch die aliphatischen Seitenketten die für sie bevorzugte Orientierung entlang der Zickzack-Achsen des Substrats [54, 55] einnehmen, ohne hierbei die energetisch günstige *all-trans*-Konformation entlang der Kohlenstoffketten aufgeben zu müssen. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß innerhalb der für das Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC gegebenen Elementarzelle die Seitenketten aufgrund ihrer Länge nicht vollständig ausgestreckt liegen können. Ferner gibt es aus dem STM-Experiment auch keine Hinweise dafür, wie die Kettenebene, die durch die Kohlenstoffe entlang des aliphatischen Gerüsts definiert wird, bezüglich der Substratoberfläche orientiert ist. Einerseits besteht die Möglichkeit einer parallelen Ausrichtung, wie es in Abbildung 3.4 gezeigt ist und auch bisher in den Packungsmodellen für andere alkylsubstituierte HBC-Systeme vorgeschlagen wurde [20, 21]. Demnach würden die Zickzack-Seitenketten parallel zu den Zickzack-Achsen des Substratgitters verlaufen. Andererseits kann eine senkrechte Orientierung der genannten Ebene nicht ausgeschlossen

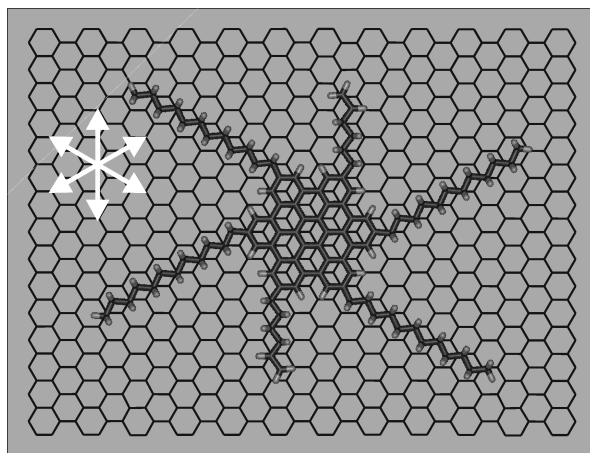


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung eines einzelnen Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC-Moleküls auf Graphit. Der aromatische Molekülteil befindet sich in der plausiblen A-B-A-Anordnung. Für diese können auch die aliphatischen Seitenketten die für sie bevorzugte Orientierung entlang der Zickzack-Achsen einnehmen, ohne die energetisch günstige *all-trans*-Konformation aufzugeben.

werden. Dieses wird beispielsweise für Molekülpackungen reiner Alkane beschrieben [55]. Es erwächst auch die Frage, welcher Molekülteil—der aromatische oder aliphatische—die Ausrichtung der Moleküle an der fest/flüssig-Grenzfläche dominiert.

Aufgrund der gegebenen Unsicherheiten hinsichtlich der Ausrichtung der aliphatischen Seitenketten wurden diese in der schematischen Darstellung in Abbildung 3.2 b ausgelassen. Eine tiefergehende Betrachtung dieser Problematik erfolgt für das Hexa(dodecyl)-HBC im Abschnitt 3.3.5 unter Einbeziehung von Ergebnissen molekuldynamischer Simulationen.

3.2.3 Elementarzelle der Molekülpackung

Wie in Abbildung 3.2 a zu erkennen ist, sind die aromatischen Scheiben des Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC in Reihen angeordnet (einfache Reihenstruktur), wodurch die Längen der Elementarzellenvektoren \vec{a} und \vec{b} und der Winkel γ festgelegt werden. Typisch ist die schiefwinklige Gestalt der Elementarzelle. Sie enthält ein Molekül. Die Zahlenwerte der experimentell ermittelten Packungsparameter sind in der Bildunterschrift von Abbildung 3.2 a spezifiziert.

Es wird festgestellt, daß es keine Richtungsübereinstimmung der Basisvektoren des Molekülgitters mit den Substratachsen gibt (siehe schematische Darstellung in Ab-

bildung 3.2 b). Durch wiederholte STM-Experimente konnte gezeigt werden, daß die Ausrichtung der Elementarzellenvektoren \vec{a} und \vec{b} bezüglich der Graphitachsen in *eindeutiger* Weise festgelegt ist. Dies spiegelt sich in definierten Werten für die Winkel α und β wider. Offensichtlich ist über das Substrat nicht nur die Adsorptionsposition des einzelnen Moleküls bestimmt sondern darüber hinaus auch die Orientierung des gesamten Molekülkristalls, so daß die Beschreibung der Elementarzellenvektoren \vec{a} und \vec{b} über Gitterpositionen des Substrats möglich erscheint.

Obwohl sich auf der Grundlage des Graphitgitters auch anders orientierte Elementarzellen mit nahezu identischer Form und Größe konstruieren lassen⁶, konnte die Existenz solcher molekularer Packungsstrukturen bislang nicht nachgewiesen werden (zur Illustration dieses Sachverhalts siehe Abbildung 3.5). Demnach sind die ermittelten Packungsparameter \vec{a} , \vec{b} und γ nicht allein Eigenschaften des molekularen Systems sondern das Ergebnis äußerst fein abgestimmter Wechselwirkungsenergien innerhalb des Gesamtsystems Moleküle/Graphit.

⁶Um zu gewährleisten, daß die Aromaten jeweils kristallographisch identische Positionen auf dem Graphitgitter einnehmen, können nur *diskrete* Richtungen und Beträge der Elementarzellenvektoren \vec{a} und \vec{b} zugelassen werden. Hieraus resultiert, daß die einzelnen hypothetischen Elementarzellen hinsichtlich Form und Größe nicht vollständig identisch sind.

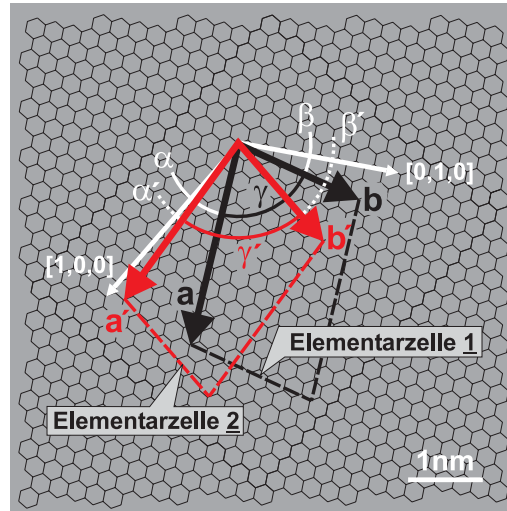


Abbildung 3.5: Vergleich der Elementarzellen 1 und 2. Die Beschreibung ihrer Einheitsvektoren erfolgt jeweils auf der Basis symmetrieäquivalenter Gitterpositionen des Graphits. Hierbei ist 1 identisch mit der in Abbildung 3.2 b gezeigten Darstellung. Während 1 die im STM-Experiment beobachtete molekulare Ordnung des Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC beschreibt, trifft dies für 2 nicht zu. Hinsichtlich Form und Größe sind 1 und 2 zwar nahezu gleich, ihre Ausrichtung gegenüber dem Graphitgitter unterscheidet sich jedoch grundlegend. Parameter für die hypothetische Elementarzelle 2: $|\vec{a}'| = 2,60 \text{ nm}$, $|\vec{b}'| = 1,73 \text{ nm}$, $\gamma' = 77,1^\circ$, $\alpha' = 4,7^\circ$, $\beta' = 38,2^\circ$, $A' = 4,38 \text{ nm}^2$. Zum Vergleich der Parameter für 1 siehe Tabelle 3.1 (Abschnitt 3.2.4).

Das Gitter der Aromaten des Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC ist durch eine zweizählige Symmetrie gekennzeichnet. Eine 180° -Drehung um eine senkrecht zur Gitterebene stehende Drehachse erzeugt ein mit dem Original deckungsgleiches Gitter. Die zweizählige Gittersymmetrie wird auch für HBC-Systeme beobachtet, die sechs gleichartige, länger-kettige Substituenten am aromatischen Molekülzentrum besitzen [20]. Trotz der sechszähligen Molekülsymmetrie werden also keine hexagonalen Packungsstrukturen erzeugt. Das Phänomen der Symmetriereduktion ist bereits von dem System Triphenylen/Graphit bekannt [50]. Die Symmetrie des Packungsbausteins wird also nicht notwendigerweise in die Molekülpackung hineingetragen. Dies erscheint plausibel anhand einfacher, geometrischer Überlegungen: Bei einer hexagonalen Anordnung der Aromaten, in der sämtliche Seitenketten strahlenförmig ausgestreckt liegen, erfolgt keine lückenlose Bedeckung des Substrats und die molekulare Packungsdichte ist verhältnismäßig locker. Durch eine vorzugsweise parallele Ausrichtung der flexiblen Alkylsubstituenten und eine entsprechende Anpassung der molekularen Gitterpunktstände gelingt eine effektivere Ausnutzung der Substratoberfläche. Das Ergebnis ist eine dichtere Molekülpackung und eine gegenüber der Symmetrie des Moleküls reduzierte Symmetrie des Molekulkristalls. Dies steht auch im Einklang mit dem *Kitaigorodski*-Prinzip [56] der dichten Packung, wonach die Elementarzellen von Molekulkristallen eine einfachere Gestalt aufweisen als die sie aufbauenden Moleküle. Insofern sollte es in bestimmten Fällen auch möglich sein, ausgehend von der Molekülgestalt Vorhersagen bezüglich der Kristallstruktur zu treffen [6].

Das Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC besitzt die zweizählige Symmetrie bereits im Molekül. Offenbar wirkt sich diese Eigenschaft günstig auf die 2D-Kristallisation aus. Wie bereits erwähnt, können geordnete Strukturen unmittelbar nach dem Aufbringen der Probenlösung auf das Substrat beobachtet werden, wobei diese von außergewöhnlich hoher Ordnung und einheitlicher Orientierung über vergleichsweise große Bereiche sind. Da die hier dokumentierte Stabilität des 2D-Molekulkristalls nicht durch chemisch funktionelle Gruppen wie etwa über Wasserstoffverbrückungen verwirklicht wird, sind vermutlich sterische Einflüsse bestimmend. Diese Hypothese der sterischen Dominanz bei der Selbstaggregation sollte in zukünftigen rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen systematisch überprüft werden, um zielgerichtet stabile molekulare Architekturen erzeugen zu können.

3.2.4 Genauigkeit in der Bestimmung der Elementarzellenparameter

Wie bereits im Abschnitt 2.4 ausgeführt, werden die Bildpixel der STM-Aufnahmen mit Hilfe der digitalen Bildverarbeitung analysiert. Die periodischen molekularen Strukturen des realen Raums werden in der fouriertransformierten Darstellung als Peaks repräsentiert, die jedoch aufgrund der Pixelauflösung des STM-Bildes und

des limitierten Bildausschnitts nicht unendlich scharf sein können sondern eine gewisse Verschmierung aufweisen. Diese Verschmierung existiert also selbst für ideal periodische Strukturen und verursacht Ungenauigkeiten in den über die Fouriertransformation bestimmten Packungsparametern.

Da das Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC über vergleichsweise große Bereiche hochgeordnete Strukturen einheitlicher Orientierung ausbildet, eignet sich dieses System sehr gut für eine Abschätzung der minimalen Fehler, die typischerweise mit den Elementarzellenparametern der hier aufgeklärten Packungsstrukturen verbunden sind.

In einigen Fällen gelang neben der Abbildung des Molekulkristalls die zeitgleiche Auflösung des darunterliegenden Graphitgitters, das als interner Kalibrierungsstandard genutzt werden konnte. Aufgrund der rasterbedingten Verzerrungen des Realbildes, die auf thermisch bedingte Probendrift und nicht exakt kalibrierte Piezo-scanner zurückzuführen sind, werden die Periodizitäten des Graphitgitters in der fouriertransformierten Darstellung nicht korrekt wiedergegeben; die Graphitpeaks erscheinen an veränderten, vom Idealen abweichenden Positionen. Über die Analyse der Peakpositionen mittels der digitalen Bildverarbeitung werden Korrekturfaktoren ermittelt, die dieser Verzerrung Rechnung tragen und mit denen das Realbild korrigiert werden kann. Das entzerrte Realbild wird erneut fouriertransformiert und über die Molekülpeaks die periodische Struktur innerhalb der Adsorbatschicht bestimmt. Die Korrektur des Realbildes ist auch dann möglich, wenn Graphit- und Molekül-gitter in aufeinanderfolgenden STM-Bildern aufgezeichnet wurden. Hierbei ist jedoch auf die Konstanz der Rasterparameter zu achten (insbesondere Rastergeschwindigkeit, Größe des zu rasternden Bereichs, x, y -Offset), da der Einfluß der thermisch begründeten Probendrift auf die Bildverzerrung direkt von diesen Parametern abhängig ist. Mit der Konstanz der Rasterparameter wird gleichzeitig sichergestellt, daß sich die piezokeramischen Materialien, die das Rastern der Probenoberfläche realisieren, unverändert verhalten.

Die über die Fouriertransformation *eines* Bildes bestimmten intermolekularen Abstände sind bereits gemittelte Werte. Die Vermessung mehrerer, bei konstanten Rasterparametern aufgenommener STM-Bilder zeigt eine geringfügige Streuung der ermittelten Periodizitäten und Winkel, was auf die beschriebene Unschärfe der Fourierpeaks zurückzuführen ist. Die unter Abbildung 3.2a angegebenen Fehler der Packungsparameter entsprechen der Standardabweichung, die sich aus der Analyse mehrerer STM-Aufnahmen ergibt. Die Genauigkeit der Längen liegt demnach im Bereich 0,5 bis 1,0 Å. Dies ist kleiner als eine typische C–C-Bindungslänge in einem organischen Molekül ($\sim 1,5$ Å). Bei Winkeln beträgt der Fehler etwa 2° bis 3° . Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß sich die beschriebene Genauigkeit auf *periodische* Strukturen der molekularen Anordnungen bezieht. Die Vermessung *einzelner* Objekte im Realbild ist im allgemeinen mit größeren Fehlern verbunden.

Diese Erfahrungen wurden bei der Quantifizierung der Fehler für die anderen molekularen Systeme berücksichtigt, da in der Regel nicht genügend STM-Aufnahmen zur Verfügung standen, die für eine Fourierauswertung geeignet waren. Somit ließ sich eine genaue statistische Betrachtung der ermittelten Packungsdaten nur in den seltensten Fällen durchführen. Die Charakterisierung der Packungsstrukturen stützt sich jedoch generell auf die Ergebnisse von mindestens zwei unabhängigen STM-Experimenten.

Im folgenden soll gezeigt werden, wie durch eine weiterführende Analyse der Molekülanordnung unter Einbeziehung der periodischen Graphitstruktur eine Präzisierung der angegebenen Elementarzelle erreicht werden kann. Voraussetzung hierfür ist die Annahme einer Anordnung der Aromaten auf dem Substrat entsprechend der A–B–A–B-Stapelweise der Graphitgitterebenen. Hiervon abweichende Anordnungen werden nicht zugelassen. Eine weitere Grundlage ist die Bestimmung der Packungsparameter im Rahmen der oben vorgestellten Genauigkeit.

Mit der Annahme, daß die Adsorption der Aromaten ausschließlich auf kristallographisch identischen Positionen des Graphitgitters erfolgt (kommensurable Adsorbatgitter), sind die Periodizitäten des Molekülkristalls abhängig von denen des darunterliegenden Substrats. Die Existenz kommensurabler Molekülanordnungen ist aus vorangegangenen Studien bekannt [51, 57, 58]. Die Annahme des Vorliegens von Kommensurabilität erlaubt die Definition der Elementarzellenvektoren \vec{a} und \vec{b} über eine Linearkombination der Graphitgittervektoren mit ganzzahligen Koeffizienten. Praktisch läßt sich die Festlegung der Vektoren \vec{a} und \vec{b} mit Hilfe eines Modells der Graphitwabenstruktur realisieren, wobei ein Satz kristallographisch identischer Graphitatomte unter Berücksichtigung der bereits charakterisierten Molekülanordnung ausgewählt wird. Das Ergebnis dieser Herangehensweise ist die in Abbildung 3.2 b gezeigte schematische Darstellung der Molekülpackung. Die Wahl anderer kristallographisch identischer Graphitatomte würde zu Elementarzellenparametern führen, die außerhalb des experimentellen Fehlers liegen.

In Tabelle 3.1 sind die theoretisch abgeleiteten Parameter für die Elementarzelle aufgeführt und den experimentellen gegenübergestellt. Die gute Übereinstimmung kann als Bestätigung der Genauigkeit des Experiments und der Gültigkeit des vorgeschlagenen Modells gewertet werden.

3.2.5 Packungsdichte vs. Flächenbedarf pro Molekül

Mit der Aufklärung der Packungsparameter $|\vec{a}|$, $|\vec{b}|$ und γ ist eine Aussage über die Packungsdichte möglich. Wie unter Abbildung 3.2 a angegeben, beträgt der experimentell bestimmte Flächeninhalt der Elementarzelle $(4,70 \pm 0,23) \text{ nm}^2$. Demnach ist dies die Fläche, die pro Molekül zur Verfügung steht. Demgegenüber steht der

| | Theoretisch | Experimentell |
|------------------------|-------------|-----------------|
| $ \vec{a} $ [nm] | 2,78 | $2,67 \pm 0,10$ |
| $ \vec{b} $ [nm] | 1,78 | $1,80 \pm 0,05$ |
| γ [°] | 78,6 | 78 ± 3 |
| α [°] | 27,5 | 26 ± 2 |
| β [°] | 13,9 | 16 ± 2 |
| A [nm ²] | 4,85 | $4,70 \pm 0,23$ |

Tabelle 3.1: Gegenüberstellung der theoretisch und experimentell ermittelten Strukturparameter der Elementarzelle des Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC (siehe Abbildung 3.2). Die theoretischen Werte basieren auf der Modellvorstellung einer kommensurablen Molekülpackung unter Berücksichtigung der experimentellen Ergebnisse.

Flächenbedarf eines flach auf dem Graphitsubstrat liegenden Moleküls. Der Platzbedarf der einzelnen Molekülbestandteile (Aromat, Alkylketten) kann aus literaturbekannten Gitterparametern der 2D-Kristalle langkettiger Alkane und unsubstituierter polyzyklischer Scheiben auf Graphit abgeschätzt werden [54, 59, 60]. Theoretisch kann der Platzbedarf über die van der Waals-Konturen der Moleküle abgeleitet werden. Dies läßt sich durch die Visualisierung mittels geeigneter Computerprogramme⁷ realisieren, worauf sich in dieser Arbeit die Bestimmung des Platzbedarfs stützt.

Der experimentell ermittelte Flächenbedarf einer unsubstituierten HBC-Scheibe beträgt $1,63 \text{ nm}^2$ [60]. Der van der Waals-Durchmesser des Aromaten inklusive der peripheren Wasserstoffatome ist damit $1,44 \text{ nm}$. Die genaue Angabe des Flächenbedarfs für den aliphatischen Bereich ist insofern problematisch, da *a priori* nicht bekannt ist, wie die Ebenen der Zickzack-Alkylketten bezüglich Graphit orientiert sind. Aus dichtgepackten Molekülanordnungen langkettiger Alkane, die horizontal auf der Graphitoberfläche liegen, läßt sich eine Kettenbreite von $0,43 \text{ nm}$ ableiten. Dieser Wert bezieht sich auf eine senkrechte Ausrichtung der genannten Molekülebene [54]. Für eine parallele Ausrichtung der Ebene, die bei langkettigen Fettsäuren vermutet wird [54], beträgt die van der Waals-Kettenbreite $0,47 \text{ nm}$. Es wird festgestellt, daß die experimentell abgeleiteten Werte in guter Übereinstimmung mit den theoretischen sind, die sich aus der Visualisierung und Projektion der van der Waals-Konturen der Moleküle ergeben.

Der theoretische Platzbedarf einer Dodecylkette beträgt $0,66 \text{ nm}^2$ bzw. $0,73 \text{ nm}^2$, je nach Ausrichtung der Kettenebene. Da eine parallele Ausrichtung der Kettenebenen in den Molekülkristallen der alkylsubstituierten Aromaten nicht auszuschließen ist, wird für den Platzbedarf der Moleküle grundsätzlich eine solche Orientierung zugrunde gelegt. Unter Einbeziehung der beiden Hexenylketten ergibt sich die von

⁷beispielsweise Insight II 4.0.0 [45]

einem Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC-Molekül beanspruchte Fläche zu $5,28 \text{ nm}^2$. Dieser Wert ist deutlich größer als die Fläche, die einem Molekül der Adsorbatschicht auf dem Substrat zur Verfügung steht ($(4,70 \pm 0,23) \text{ nm}^2$). Demnach reicht die Größe der Elementarzelle nicht aus, ein flach liegendes Molekül vollständig aufzunehmen. Die Differenz beträgt $0,58 \text{ nm}^2$. Es besteht die Möglichkeit, daß einige Kettensegmente⁸ von der Adsorption auf dem Substrat ausgeschlossen sind und in den Raum oberhalb des Molekülkristalls ragen. Die vergleichende Betrachtung der Ordnungsstruktur des Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC mit der des Octa(dodecyl)-HBC-cylophan (Abschnitt 3.8.2) gibt Anlaß zur Annahme, daß hiervon insbesondere die Kettensegmente der beiden Hexenylgruppen betroffen sind. Es ist prinzipiell auch nicht auszuschließen, daß ein gewisser permanenter Freiraum innerhalb der Molekülschicht vorhanden ist, der im zeitlichen Mittel durch Konformationsänderungen der adsorbierten Seitenketten vollständig ausgefüllt wird.

Die Beweglichkeit der Alkylketten bei Raumtemperatur aufgrund thermischer Anregungen ($k_B T$) wird im allgemeinen auch als Ursache dafür diskutiert, daß diese in den STM-Aufnahmen nicht aufzulösen sind, da die Positionsveränderungen um mehrere Größenordnungen schneller erfolgen als die Bildaufnahme im STM [20, 21]. Im Gegensatz hierzu gelingt jedoch die Auflösung der einzelnen Alkylketten, wenn Molekülkristalle reiner Alkane vorliegen [54].

3.2.6 Domänen

Wie bereits beschrieben, läßt sich aus der definierten Orientierung der ausgebildeten Molekülreihen bezüglich des Graphitgitters auf eine ausgeprägte gegenseitige Erkennung zwischen Substrat und Adsorbat schließen. Besonders überzeugend kommt dies bei der Betrachtung unterschiedlich orientierter Domänen zum Ausdruck. Die Abbildung 3.6 dokumentiert das Aufeinandertreffen von drei unterschiedlich orientierten Molekülpackungen derselben Kristallmodifikation. Wie eingangs erwähnt, wurden für das Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC keine weiteren Modifikationen nachgewiesen.

Eine Analyse der Domänen unter Einbeziehung der Substratorientierung ergibt, daß die in der Abbildung spezifizierten Elementarzellen a, b und c jeweils äquivalente Orientierungen gegenüber dem Graphitgitter aufweisen. Wie schon in Abbildung 3.2 zu erkennen war, nehmen die Elementarzellenvektoren \vec{a} und \vec{b} jeweils definierte Winkel α bzw. β gegenüber den Graphitachsen ein. Als notwendige Konsequenz ergibt sich eine festgelegte Anzahl kristallographisch äquivalenter Orientierungen dieser Elementarzelle auf dem Substrat, die über definierte Symmetrioperationen ineinander überführbar sind. Drei dieser möglichen Orientierungen sind in der Ab-

⁸Der Platzbedarf einer Methylengruppe liegt bei etwa $0,059 \text{ nm}^2$.

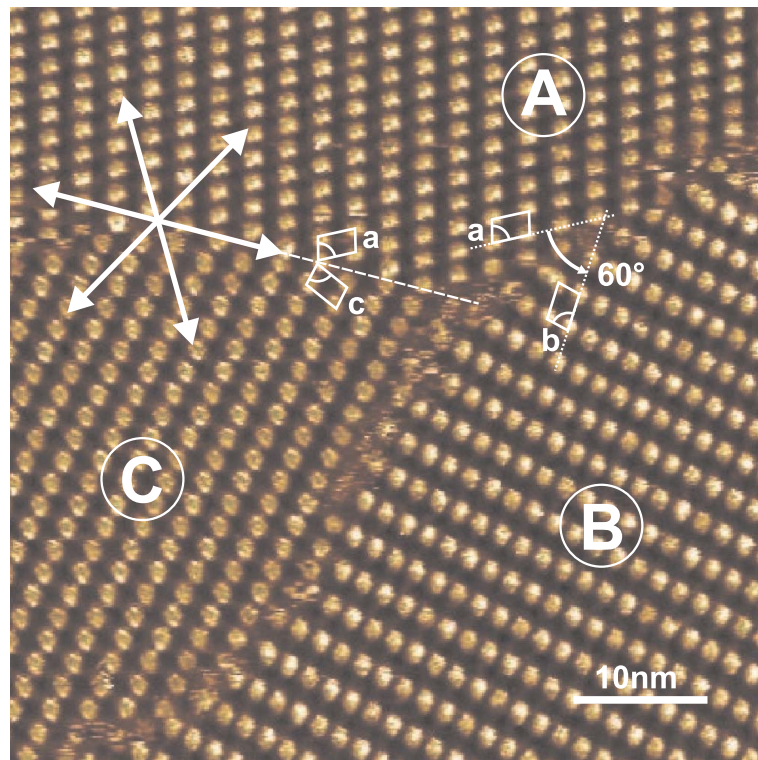


Abbildung 3.6: Ausschnitt eines STM-Strombildes von Domänen (A, B, C) derselben Kristallmodifikation des Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC. Die jeweiligen Elementarzellen (a, b, c) sind geometrisch identisch und hinsichtlich ihrer Ausrichtung gegenüber Graphit äquivalent. Sie unterscheiden sich lediglich in der Orientierung zueinander. Über Symmetrioperationen, die durch das Graphit definiert sind, lassen sie sich ineinander überführen: a und c durch Spiegelung an einer Graphitachse (weiße Strichlinie), a und b durch Drehung um 60° . STM-Abbildungsparameter: $U_{\text{Probe}} = -0,89 \text{ V}$, $I_{\text{Soll}} = 0,04 \text{ nA}$, $v_{\text{Raster}} = 1953 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$, ursprünglicher Rasterbereich $(100 \times 100) \text{ nm}^2$.

bildung 3.6 zu sehen. Ausgehend von der Orientierung in Domäne A ergibt sich die Ausrichtung der Molekülpackung in Domäne B durch Spiegelung an der spezifizierten Graphitachse, Domäne C über eine Drehung um 60° .

Insgesamt existieren sechs symmetrieäquivalente Elementarzellen, die über Drehung um jeweils 60° ineinander überführbar sind. Weitere sechs ergeben sich durch die entsprechend gespiegelten Bilder. Es bleibt noch zu prüfen, inwieweit durch die Symmetrioperationen identische Elementarzellen erzeugt werden. Beispielsweise erfolgt nach einer Drehung um insgesamt 180° eine direkte Abbildung auf das Original. Notwendigerweise muß dies jedoch nicht für die in der Elementarzelle ausgerichteten Alkylseitenketten zutreffen, über die aus dem STM-Experiment nichts bekannt ist. Insofern müssen in diesem Fall beide Elementarzellen als verschieden voneinander betrachtet werden. Es kann davon ausgegangen werden, daß alle zwölf symmetrieäqui-

valenten Orientierungen der Elementarzelle gleichberechtigt sind. Sie sollten daher gleichhäufig beobachtet werden. Für den Fall, daß der aromatische Molekülbereich *chirale* Substituenten trägt, entfällt die Spiegelung als erlaubte Symmetrieoperation. Die Anzahl äquivalenter Elementarzellen reduziert sich daher auf sechs.

3.2.7 Manipulation

Abbildung 3.7 zeigt geordnete molekulare Strukturen des Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC in einem Graphitloch und in seiner Umgebung. Das Loch hat einen Durchmesser von etwa 30 nm und eine Tiefe von 0,38 nm, was auf das Fehlen der obersten Graphitlage in diesem Bereich zurückzuführen ist⁹.

Besonders interessant ist, daß im Loch keine andere Kristallmodifikation beobachtet wird. Die Orientierungen der Domänen innerhalb und außerhalb des Lochs unterscheiden sich aber voneinander. Die Koexistenz beider Orientierungen konnte über

⁹Löcher einer definierten Größe lassen sich über Plasmabehandlung (Argon) der Graphitoberfläche und anschließendem Erhitzen (an Luft) erzeugen [61]. Die undefinierte Form des Graphitrandes ist auf den Oxidationsprozeß und auf ein dadurch bedingtes Vorhandensein von Fremdatomen zurückzuführen, die die offenen Valenzen des Graphitrandes absättigen.

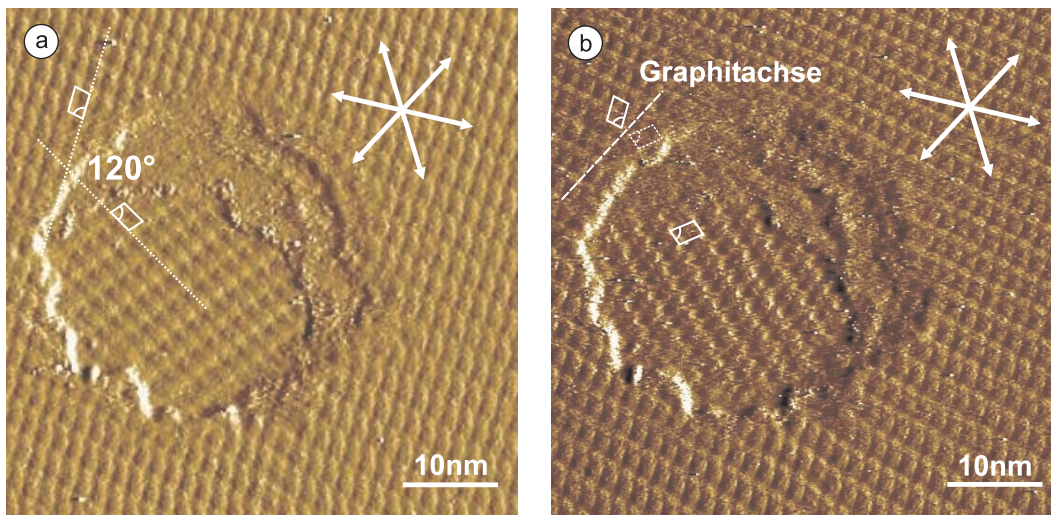


Abbildung 3.7: STM-Strombilder geordneter Strukturen des Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC innerhalb und außerhalb eines Graphitlochs. a) Vor dem Manipulationsversuch: Die Domänen lassen sich über Drehung um 120° ineinander überführen. b) Nach Manipulation der Domäne im Loch: Veränderte Orientierung dieser Domäne. Die Symmetrieoperation zur Überführung der beiden Orientierungen ist nun die Spiegelung an einer Graphitachse (weiße Strichlinie). STM-Abbildungsparameter (a/b): $U_{\text{Probe}} = -0,97/-1,00 \text{ V}$, $I_{\text{Soll}} = 0,06/0,05 \text{ nA}$, $v_{\text{Raster}} = 976/837 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$, ursprünglicher Rasterbereich $(100 \times 100)/(60 \times 60) \text{ nm}^2$.

einen vergleichsweise langen Zeitraum von mehr als 20 Minuten dokumentiert werden. Eine Umorientierung der im Loch befindlichen Domäne fand in dieser Zeit nicht statt. Umorientierungen werden jedoch häufig für nebeneinander existierende Domänen auf ebenen Substratoberflächen beobachtet, die zum Anwachsen einer Domäne auf Kosten einer anderen führen und woraus sich letztendlich eine einheitliche Ausrichtung aller Moleküle ergibt (Ostwald-Reifung [62]). Die beobachtete Stabilität der Domänen innerhalb und außerhalb des Lochs impliziert jedoch, daß die molekularen Packungen durch das Loch voneinander entkoppelt sind. Diese Unabhängigkeit wurde zum Anlaß genommen, einen Manipulationsversuch mit dem STM für den Bereich innerhalb des Lochs vorzunehmen.

Im STM-Experiment besteht die Möglichkeit, durch Absenken der am Tunnelspalt angelegten Spannung und durch Erhöhung des Sollstroms den Abstand zwischen Probe und Spitze zu verringern. Dies führt zu einer Vergrößerung der Wechselwirkungen zwischen Probe und STM-Spitze. Untersuchungen zu dieser Problematik haben gezeigt, daß die Spitze bereits beim Annähern an die Probenoberfläche und noch vor dem Einsetzen des Tunnelstroms eine repulsive Kraft erfährt [63, 64]. Diese liegt im Bereich 10^{-6} N bis 10^{-7} N und ist damit um mindestens eine Größenordnung größer als die typischerweise in der Rasterkraftmikroskopie (AFM) im *contact mode* zur Anwendung kommende repulsive Kraft [65, 66]. Wie der STM-Manipulationsversuch zeigt, ist es durch Verringerung des Tunnelabstands gelungen, die Orientierung innerhalb des Lochs zu verändern.

Zur Manipulation wurden zunächst die geordneten molekularen Strukturen innerhalb und außerhalb des Lochs mit dem STM abgebildet, dann der zu rasternde Bereich auf wenige Nanometer reduziert und auf das Gebiet innerhalb des Lochs begrenzt. Die Verringerung des Tunnelabstands¹⁰ erfolgte durch Herabsetzen der Spannung auf 0,05 V und Erhöhen des Sollstroms auf 1 nA. Mit diesen neu gewählten, für die Auflösung molekularer Strukturen untypischen Abbildungsparametern gelang es nicht, verwertbare Bilddaten aufzunehmen. Nach Zurücksetzen aller veränderten STM-Parameter war es erneut möglich, geordnete molekulare Strukturen innerhalb und außerhalb des Lochs abzubilden. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.7 b dargestellt. Es zeigt eine veränderte Orientierung der Packung innerhalb des Lochs. Vor der Manipulation ließen sich die Packungen innerhalb und außerhalb des Lochs über eine Drehung um 120° ineinander überführen. Nach der Manipulation sind die Packungsstrukturen symmetrisch bezüglich Spiegelung an einer Graphitachse. Das Auflösungsvermögen der STM-Spitze wurde durch die Manipulation nicht beeinträchtigt, die Spitze blieb demnach unversehrt. Ebenso sind keine Veränderungen der Form des Graphitlochs zu erkennen. Folglich war die mechanische Einwirkung nicht groß genug, um Schäden an Spitze oder Substrat hervorzurufen.

¹⁰Eine Quantifizierung der vollzogenen Abstandsänderung wurde nicht vorgenommen. Die exakte Bestimmung dieser Größe ist im allgemeinen auch nicht möglich. Die meßtechnisch erfaßbare Positionsänderung der Spitze in z -Richtung Δz stimmt nicht mit der tatsächlichen Abstandsreduzierung Δd überein, was auf die eingangs erwähnten, repulsiv wirkenden Kräfte zurückzuführen ist.

Es ist zu betonen, daß es sich um keine zielgerichtete Umorientierung der Moleküle gehandelt hat. So ist auch der zugrunde liegende Mechanismus nicht klar. Einerseits ist denkbar, daß die STM-Spitze durch Eindringen in die Molekülschicht die Zerstörung der Packungsstruktur und eine vollständige Desorption der Moleküle bewirkt. Im unmittelbaren Anschluß findet eine Readsorption und Aggregation der Moleküle statt. Andererseits besteht die Möglichkeit, daß die Umorientierung der Moleküle ohne Eindringen der STM-Spitze in die Adsorbatschicht erfolgt. In diesem Szenario würde sich die Spitze lediglich sehr dicht über die Moleküle hinwegbewegen. Aufgrund attraktiver Wechselwirkungen zwischen Spitze und Molekülen ist nicht auszuschließen, daß vereinzelt Moleküle aus der Adsorbatschicht herausgerissen werden und die zurückbleibenden Fehlstellen eine Umorientierung innerhalb der Monolage initiieren.

Folgende Beobachtung unterstützt den zuletzt vorgeschlagenen Mechanismus: Um STM-Aufnahmen hinsichtlich ihrer Verzerrung korrigieren zu können, wird eine Auflösung des darunterliegenden Graphitgitters angestrebt. Dieses gelingt in der Regel durch die Wahl der für Graphit optimalen Abbildungsparameter, die ebenfalls mit einer Verringerung des Abstands zwischen Probe und Spitze verbunden sind. Diese sind allerdings moderater als die für die Manipulation benutzten Einstellungen für die Spannung und den Sollstrom. Während die Periodizitäten des Graphitsubstrats deutlich hervortreten, wird der von den Molekülen ausgehende Kontrast in den Hintergrund gedrängt und verschwindet meist vollständig. Unter Umständen sind die Periodizitäten des Graphits und des Molekülgitters gleichzeitig zu erkennen. In diesen Fällen sind die Moleküle aber nur noch schemenhaft, durch eine leichte Helligkeitsmodulation des Graphitgitters abzubilden, sie zeichnen sich aber durchaus deutlicher im fouriertransformierten Bild ab (siehe Abbildung 3.8). Demnach liegen die Moleküle unverändert in periodischer Ordnung vor, wurden also durch die Spitze nicht verschoben oder verdrängt. Hier wird allerdings kein manipulierender Einfluß der Spitze beobachtet und es erwächst die Frage, bei welchen Einstellungen der Tunnelparameter die Spitze ausreichend dicht an die monomolekulare Adsorbatschicht herangeführt wird—möglicherweise sogar in diese eindringt—um einen manipulativen Einfluß auf die Ordnungsstrukturen auszuüben.

3.2.8 Zusammenfassung

In den STM-Bildern sind die aromatischen Molekülbereiche gegenüber den Alkylseitenketten durch eine höhere Tunnelwahrscheinlichkeit charakterisiert und erscheinen daher heller. Die Alkylketten werden nicht aufgelöst. Dies trifft auch für die Doppelbindungen der Hexenylgruppen zu, die im STM-Bild nicht lokalisiert werden konnten. Die Aromaten ordnen sich flach auf dem Substrat an. Hinsichtlich der Orientierung und der exakten Position des Aromaten auf dem Gitter besteht die Annahme, daß sich dieser nach dem Graphit ausrichtet und entsprechend einer A–B–A-

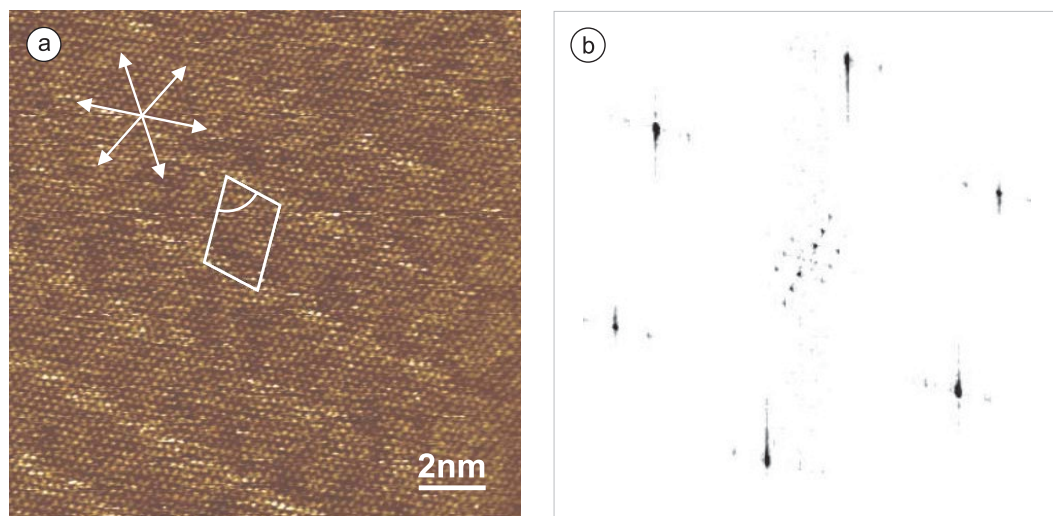


Abbildung 3.8: a) Per STM aufgelöstes Graphitsubstrat mit Helligkeitsmodulation (Strombild). Die Modulation resultiert aus der periodischen Anordnung der Aromaten des Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC, verdeutlicht durch die angegebene Elementarzelle. STM-Abbildungsparameter: $U_{\text{Probe}} = -0,19 \text{ V}$, $I_{\text{Soll}} = 0,24 \text{ nA}$, $v_{\text{Raster}} = 1953 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$, ursprünglicher Rasterbereich $(20 \times 20) \text{ nm}^2$. b) Zugehöriges fouriertransformiertes Bild. Dominierend sind die außen liegenden Graphitpeaks in hexagonaler Anordnung. Die Peaks im Zentrum gehen auf das Packungsmuster der Aromaten zurück und können zur Elementarzellenbestimmung herangezogen werden. Die so ermittelten Packungsparameter stimmen mit den in Abbildung 3.2 a angegebenen überein, womit eindeutig geklärt ist, daß die hier gezeigte Helligkeitsmodulation des Graphitgitters tatsächlich auf die Existenz der Aromaten zurückzuführen ist.

Stapelweise adsorbiert. Diese Orientierung konnte mittels kraftfeldbasierter Strukturminimierungen als energetisches Minimum identifiziert werden. Darüber hinaus gibt es jedoch auch eine von dieser Anordnungsweise ausgehend, um 30° gedrehte Variante, die ebenfalls ein Minimum hinsichtlich der potentiellen Energie darstellt.

Es wird nur eine einzige Kristallmodifikation beobachtet, in der die Aromaten in einer einfachen Reihenstruktur angeordnet sind. Die Elementarzelle nimmt gegenüber dem Graphitsubstrat eine definierte Orientierung ein. Aufgrund der Symmetrie des Graphitgitters resultieren daraus zwölf kristallographisch äquivalente Orientierungen der Elementarzelle, die über Drehungen um jeweils 60° bzw. durch Spiegelung an einer Zickzack-Achse des Graphits ineinander überführbar sind. Diese Strukturtreue läßt auf eine sehr spezifische Substrat/Adsorbat-Erkennung schließen. Die Frage, welcher Teil des Moleküls—der aromatische oder aliphatische—die Anordnung auf dem Substrat dominiert, kann bislang nicht beantwortet werden.

Die Abschätzung des Flächenbedarfs eines Moleküls aufgrund seines van der Waals-Umrisses ergibt einen Wert, der größer ist als der experimentell bestimmte Flächeninhalt der Elementarzelle. Dies deutet auf eine dichtgepackte Molekülanordnung hin,

in der nicht alle Kettensegmente der Alkylsubstituenten auf der Substratoberfläche adsorbiert sind. Trotz der dichten Anordnung der Moleküle innerhalb der Adsorbatschicht ist eine gewisse Beweglichkeit der Alkylketten nicht auszuschließen. Diese Beweglichkeit wird als Ursache für die Nichtauflösbarkeit des Alkylbereichs angesehen.

Der Fehler der in den STM-Aufnahmen ermittelten Periodizitäten beträgt mindestens 0,05 nm. Für Winkel werden mindestens 2° eingeräumt. Bei Kommensurabilität zwischen Graphit- und Molekülgitter gelingt es, unter Berücksichtigung der bekannten Substratperiodizitäten theoretische Werte für die Molekülpackung zu erarbeiten.

3.3 Hexa(decyl)– und Hexa(dodecyl)-HBC

3.3.1 Vorstellung der Systeme

Im Gegensatz zum Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC (Abschnitt 3.2.1) ist das Substitutionsmuster des Hexa(decyl)– bzw. Hexa(dodecyl)-HBC von sechszähliger Symmetrie (Abbildung 3.9). Beide hexaalkylsubstituierten Systeme unterscheiden sich nur in der Länge ihrer Seitenketten. Aus diesem Grund bietet sich ein Vergleich der von ihnen ausgebildeten Ordnungsstrukturen an, um Gesetzmäßigkeiten im Packungsverhalten aufzeigen zu können.

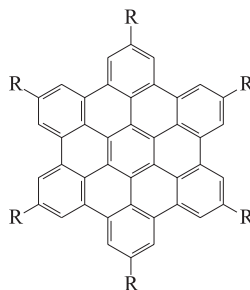


Abbildung 3.9: Chemische Strukturformel des Hexa(decyl)-HBC und des Hexa(dodecyl)-HBC:
 $R = C_{10}H_{21}$ bzw. $R = C_{12}H_{25}$.

Das Packungsverhalten beider HBC-Systeme wurde bereits in der Vergangenheit studiert [20, 67]. Die eigentliche Intention für die erneute Untersuchung bestand in der Reproduktion bzw. der Präzisierung der Packungsparameter zum Zwecke molekulardynamischer Simulationen (Abschnitt 3.3.5). Hierfür ist auch die Kenntnis der Winkel α und β notwendig, die die Orientierung der Elementarzelle auf dem Substratgitter beschreiben (siehe Abbildung 3.2). Aus den vorangegangenen Studien lagen hierfür keine gesicherten Informationen vor. Die Genauigkeit der experimentell bestimmten Packungsstruktur ist insofern für die molekulardynamische Beschreibung von Bedeutung, da Form und Größe der Elementarzelle als Eingabeparameter während der Simulation nicht optimiert werden, diese Parameter aber entscheidenden Einfluß auf die zwischenmolekularen Wechselwirkungen haben. Geringfügig höhere Packungsdichten aufgrund einer zu klein gewählten Simulationsbox können beispielsweise zu unrealistisch großen repulsiven Kräften zwischen den Molekülen der Adsorbatschicht führen und somit das Simulationsergebnis negativ beeinflussen.

Die Eignung des Hexa(decyl)– und Hexa(dodecyl)-HBC für die molekulardynamische Simulation resultiert aus dem Substitutionsmuster. Wie eingangs am Beispiel des Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC im Abschnitt 3.2.2 beschrieben wurde, sind aus den STM-Aufnahmen keine Informationen bezüglich der Lage der Alkylseiten-

ketten zugänglich. Aus diesem Grund müßten für das Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC wegen seiner zweizähligen Symmetrie weitaus mehr Möglichkeiten der Molekülorientierung innerhalb der Elementarzelle geprüft werden, als es für die gleichartig substituierten Aromaten der Fall ist. Gegenüber den hexaalkylsubstituierten HBC-Systemen wäre die Behandlung der sich ergebenden Strukturvielfalt beim Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC aufgrund der Größe des zu simulierenden molekularen Systems und der damit verbundenen langen Rechenzeiten praktisch nicht zu realisieren.

Die im Vorfeld zu der vorliegenden Arbeit stattgefundenen Untersuchungen haben gezeigt, daß das Hexa(dodecyl)-HBC in zwei verschiedenen 2D-Kristallmodifikationen auftreten kann [67]. In der einen Struktur—analog zum Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC—sind die Aromaten in einer einfachen Reihenstruktur (schiefwinklige Elementarzelle) angeordnet. Die zweite Struktur ist dadurch gekennzeichnet, daß sich die Aromaten entlang *einer* Reihe zusätzlich zu Paaren (Dimeren) zusammenfinden (Dimer-Reihenstruktur, Elementarzelle ebenfalls schiefwinklig), so daß alternierende Abstände zwischen den Aromaten resultieren. Hinsichtlich der pro Molekül zur Verfügung stehenden Fläche wird die erste Struktur als dichtest gepackt ausgewiesen, während die Moleküle in der Dimer-Reihenstruktur weniger dicht angeordnet sind. Die höhere Dichte der ersten Struktur wurde als Hinweis dafür gedeutet, daß diese Molekülanordnung die thermodynamisch stabile Packungsvariante ist. Hier sollten molekulardynamische Simulationen ansetzen, um tiefere Einsicht in diese Problematik zu erhalten.

Für das Hexa(decyl)-HBC konnte bisher nur die Dimer-Reihenstruktur beobachtet werden [21] und es bestand die Hoffnung, nun auch hierfür die andere Modifikation dokumentieren zu können.

3.3.2 Beschreibung der molekularen Ordnung

Elementarzellen

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten STM-Experimente konnten für das Hexa(decyl)- und Hexa(dodecyl)-HBC lediglich das Auftreten der Dimer-Reihenstrukturen bestätigen. Die STM-Aufnahmen sind in der Abbildung 3.10 gezeigt. Da die gewählten Bildausschnitte die gleiche Skalierung besitzen, wird bereits beim vergleichenden Betrachten der beiden Aufnahmen die Größenzunahme der Elementarzelle beim Hexa(dodecyl)-HBC aufgrund der längeren Alkylketten deutlich. Wegen der Dimerisierung enthalten die Elementarzellen beider Systeme zwei Moleküle. Zur vollständigen Ortsbeschreibung des molekularen Gitters wurden zusätzlich folgende Parameter eingeführt: Vektor \vec{d} und Winkel δ . Zusammenfassend sind alle Packungs-

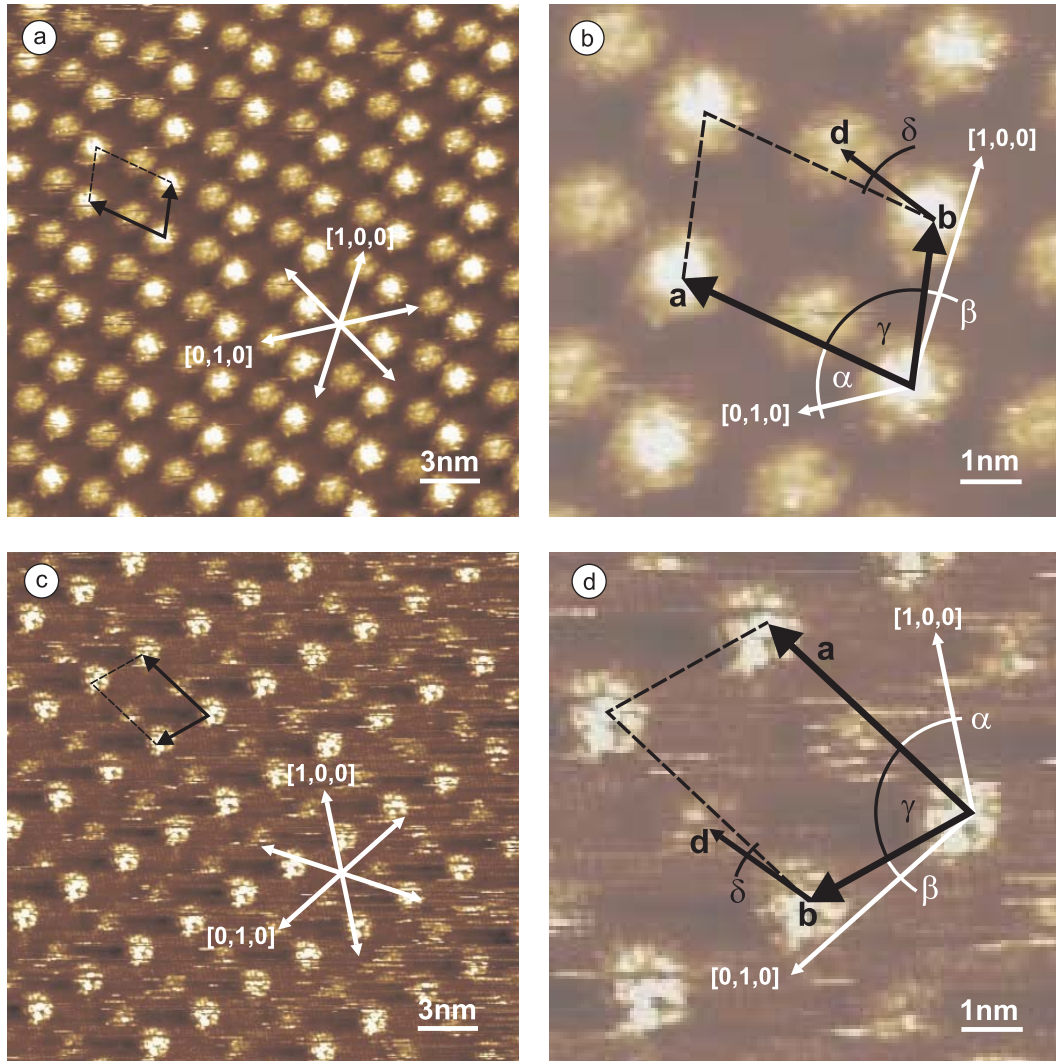


Abbildung 3.10: STM-Strombilder der Dimer-Reihenstruktur des a) Hexa(decyl)-HBC und c) des Hexa(dodecyl)-HBC mit angedeuteter Elementarzelle (schwarz) sowie mit Angabe der Orientierung des Graphitgitters (weiße Pfeile). (b) und (d) zeigen jeweils einen vergrößerten Ausschnitt. Die Zahlenwerte der Packungsparameter für beide Systeme sind in Tabelle 3.2 aufgeführt. STM-Abbildungsparameter Hexa(decyl)-HBC: $U_{\text{Probe}} = -0,68 \text{ V}$, $I_{\text{Soll}} = 0,07 \text{ nA}$, $v_{\text{Raster}} = 976 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$, ursprünglicher Rasterbereich $(20 \times 20) \text{ nm}^2$; Hexa(dodecyl)-HBC: $U_{\text{Probe}} = -0,10 \text{ V}$, $I_{\text{Soll}} = 0,10 \text{ nA}$, $v_{\text{Raster}} = 976 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$, ursprünglicher Rasterbereich $(30 \times 30) \text{ nm}^2$.

parameter in Tabelle 3.2 aufgeführt. Die Werte für $|\vec{d}|$ und δ wurden direkt in den STM-Bildern ausgemessen und nicht über die Fourieraufwertung bestimmt. Dies liegt darin begründet, daß sich diese Packungsparameter im Ortstraum präziser ermitteln lassen. Der Zugang über das Fourierspektrum ist prinzipiell auch möglich, gestaltet sich aber wesentlich aufwendiger, da es eine genaue Analyse der Inten-

| | Hexa(decyl)-HBC | Hexa(dodecyl)-HBC |
|------------------------|------------------|-------------------|
| $ \vec{a} $ [nm] | $4,08 \pm 0,08$ | $4,50 \pm 0,06$ |
| $ \vec{b} $ [nm] | $2,75 \pm 0,06$ | $2,93 \pm 0,05$ |
| $ \vec{d} $ [nm] | $1,8 \pm 0,2$ | $2,0 \pm 0,2$ |
| α [°] | 39 ± 2 | 34 ± 2 |
| β [°] | 9 ± 2 | 12 ± 2 |
| γ [°] | 72 ± 2 | 74 ± 2 |
| δ [°] | 10 ± 4 | 8 ± 4 |
| A [nm ²] | $10,67 \pm 0,34$ | $12,67 \pm 0,30$ |

Tabelle 3.2: Gegenüberstellung der experimentell ermittelten Packungsparameter der Dimer-Reihenstruktur des Hexa(decyl)- und Hexa(dodecyl)-HBC (zur Definition der Parameter siehe Abbildung 3.10).

sitätsverteilung beinhaltet. Die größeren Fehlerintervalle der im Ortsraum bestimmten Parameter $|\vec{d}|$ und δ resultieren aus der Auflösung der STM-Aufnahmen. Die zur Vermessung notwendige Identifizierung der Aromatenmittelpunkte bzw. der Begrenzungskanten der aromatischen Scheiben kann nicht in eindeutiger Weise vorgenommen werden.

Erstmals wird für beide Systeme eine periodische Helligkeitsmodulation im Kontrast der Aromaten beobachtet. Diese tritt entlang des Einheitszellenvektors \vec{a} auf, hingegen nicht entlang des Vektors \vec{b} . Der über den Vektor \vec{d} beschriebene Aromat erscheint hierbei dunkler. Dieses Phänomen ist unabhängig von der Richtung der Probenrasterung und konnte mehrfach reproduziert werden. Die Stärke des Kontrasts sticht jedoch selten so deutlich hervor wie hier gezeigt. Die Helligkeitsmodulation wird separat im Abschnitt 3.3.3 behandelt.

Augenfällig für die Packungsstruktur des Hexa(decyl)-HBC ist auch das *exakte* Zusammenfallen der kurzen Diagonale der Elementarzelle mit einer Achse des Graphitsubstrats. Die Länge der Diagonalen wurde zu 4,16 nm bestimmt. Dieser Wert ist nahezu in perfekter Übereinstimmung mit der 17-fachen Länge des Graphitbasisvektors (4,18 nm), was die Modellvorstellung einer kommensurablen Moleküllpackung untermauert. Diese exakte Ausrichtung der aromatischen Scheiben entlang *derselben* Graphitachse ist jedoch einzigartig und kann für andere HBC-Verbindungen nicht bestätigt werden. Es lassen sich daher keine Gesetzmäßigkeiten für das Packungsverhalten daraus ableiten.

Packungsdichten

In der Dimer-Reihenstruktur des Hexa(decyl)-HBC steht pro Molekül eine Fläche von $(5,34 \pm 0,17) \text{ nm}^2$ zur Verfügung. Der theoretisch bestimmte Flächenbedarf beträgt $5,29 \text{ nm}^2$. Der Vergleich zwischen den beiden Flächenwerten läßt die Schlußfolgerung zu, daß es sich um eine dichtgepackte Molekülanordnung handelt, wobei alle Molekülbestandteile auf der Substratoberfläche adsorbiert sind. Die dichte Packung steht allerdings im Widerspruch zu den bereits beschriebenen Ergebnissen, die die Dimer-Reihenstruktur als lockere Molekülanordnung ausweisen [21, 67]. Die Aussage von einer lockeren Packung gründete sich jedoch auf einen Elementarzellenflächeninhalt von $(5,69 \pm 0,39) \text{ nm}^2$ [21]. Da zum damaligen Zeitpunkt keine Bildkorrekturen auf Grundlage der Fouriertransformation vorgenommen wurden, werden die im Rahmen dieser Arbeit neu bestimmten Packungsparameter als die präziseren angesehen. Weil es aber nicht gelungen ist, die zur Dimer-Reihenstruktur korrespondierende einfache Reihenstruktur aufzuklären, gibt es hier keine Grundlage für eine vergleichende Betrachtung von Packungsdichten. Somit ist diese Problematik an dieser Stelle nicht zufriedenstellend zu lösen. Eine zweite Kristallmodifikation mit einer geringfügig höheren Packungsdichte als in der Dimer-Reihenstruktur ist prinzipiell aber nicht auszuschließen.

Für das Hexa(dodecyl)-HBC wurde die pro Molekül verfügbare Fläche zu $(6,34 \pm 0,15) \text{ nm}^2$ bestimmt (alter Wert: $(6,63 \pm 0,75) \text{ nm}^2$ [67]), theoretisch benötigt ein Molekül $6,01 \text{ nm}^2$. Den vorliegenden Werten zufolge liegt hier eine weniger dicht gepackte Anordnung von Molekülen vor. Die resultierenden Freiräume werden möglicherweise durch Konformationsänderungen der Seitenketten dynamisch vollständig ausgefüllt. Aufgrund der Ähnlichkeit des Packungsverhaltens der beiden hexaalkylsubstituierten HBC-Systeme und in Anbetracht der für die Elementarzellenflächeninhalte zu berücksichtigenden Fehler ist es gerechtfertigt, solche Freiräume auch für die Molekülanordnung des Hexa(decyl)-HBC zuzulassen.

Es ist unwahrscheinlich, daß die Freiräume durch Lösungsmittelmoleküle besetzt werden. Die Abschätzung des Flächenbedarfs eines Trichlorbenzolmoleküls ergibt sich zu $0,6 \text{ nm}^2$. Mit diesem zusätzlichen Flächenbedarf würde sich für das Hexa(decyl)-HBC ein Konflikt mit der pro Elementarzelle zur Verfügung stehenden Fläche einschließlich Fehler ergeben.

Vergleichende Betrachtung beider Systeme

Die in Tabelle 3.2 aufgeführten Werte belegen eine geometrische Ähnlichkeit beider Elementarzellen. Ausgehend vom Gitter des Hexa(decyl)-HBC erfolgt eine notwendige Größenzunahme der Elementarzelle: Während die Winkel α , β und γ etwa

konstant bleiben, erfahren die Basisvektoren \vec{a} und \vec{b} eine Streckung (siehe auch Abbildung 3.10), wobei das Verhältnis zwischen den beiden Basisvektoren nahezu beibehalten wird. Vektor \vec{a} ist jeweils um etwa 50% größer als \vec{b} . Es kann geschlußfolgert werden, daß die Anordnung der Alkylketten für beide Systeme in analoger Weise erfolgt.

Die Längendifferenz zwischen einer Decyl- und Dodecylkette beträgt 0,25 nm. Bei ausgestreckten Alkylseitenketten unterscheiden sich beide HBC-Systeme im Gesamtmoleküldurchmesser um 0,50 nm. Mittels einfacher geometrischer Überlegungen läßt sich aus dieser Information ein Hinweis auf die Lage der Alkylketten innerhalb der Elementarzellen ableiten: Wird davon ausgegangen, daß die Seitenketten bevorzugt in ausgestreckter *all-trans*-Konformation vorliegen, sollte dies nur in Richtung der langen Elementarzellendiagonalen möglich sein. Diese ist in der Packung des Hexa(doceky)-HBC um 0,56 nm größer und könnte somit die verlängerten Ketten problemlos aufnehmen. Zudem fällt die lange Diagonale nahezu mit einer Achse des Graphitsubstrats zusammen. Bedingt käme auch die Ausrichtung entlang des Vektors \vec{a} in Frage, der um 0,42 nm gestreckt wird, bzw. jede andere Richtung zwischen der langen Diagonalen und dem Vektor \vec{a} . Der kurze Basisvektor \vec{b} hingegen wächst lediglich um 0,18 nm, die kurze Diagonale um 0,30 nm. Die Erstellung eines Packungsmodells, das auch die Alkylketten mit einschließt, wird in Abschnitt 3.3.5 im Zusammenhang mit den Ergebnissen der molekulardynamischen Simulationen vorgestellt.

Da sich die Zunahme des Flächeninhalts aus den längeren Alkylketten begründet, kann unter der Annahme gleicher Packungsdichten in beiden HBC-Systemen auf den Platzbedarf pro hinzugekommener Methyleneneinheit (CH_2) geschlossen werden. Dieser wurde hier zu $0,083 \pm 0,019 \text{ nm}^2$ bestimmt. Der abgeschätzte Wert, der sich aus der Analyse dichtgepackter Alkansysteme auf Graphit ableitet [54], beträgt jedoch nur $0,059 \text{ nm}^2$. Der leicht größere Flächenbedarf im Fall der alkylsubstituierten HBC-Systeme könnte als Hinweis darauf gewertet werden, daß hier eine geringere Packungsdichte innerhalb des Alkylbereichs vorliegt.

3.3.3 Helligkeitsmodulation

Der in Abbildung 3.10 erkennbare periodische hell/dunkel-Wechsel im Tunnelbild der aromatischen Scheiben betrifft die Dimer-Paare entlang des Einheitszellenvektors \vec{a} . Der variierende Kontrast der Aromaten ist eine Konsequenz unterschiedlicher Tunnelwahrscheinlichkeiten. Da es sich jedoch um chemisch identische Moleküle handelt, muß die Ursache für die unterschiedlich hohen Tunnelraten in der jeweiligen Umgebung des Moleküls zu suchen sein, die eine elektronische Unterscheidung beider Aromaten hervorruft. Nur kristallographisch identische oder sehr ähnliche Adsorptionspositionen resultieren in gleichen Tunnelwahrscheinlichkeiten [68]. Periodische

Fehlanpassungen an das Substratgitter werden zum Beispiel für funktionalisierte Alkanderivate als Ursprung von Schwebungen (Moiré-Muster) im STM-Kontrast diskutiert [54, 69].

Da innerhalb der Elementarzelle ausreichend Platz für jedes Molekül vorhanden ist, können beide Aromaten flach auf dem Substrat liegen. Während es keinen plausiblen Grund für die Realisierung unterschiedlicher Abstände zwischen den Aromatenebenen und der Graphitoberfläche gibt, erscheint die Annahme verschieden eingenommener Positionen auf dem Substratgitter vernünftig. Dies ist zum einen durch lateralen Versatz, zum anderen durch Drehung des Aromaten um seine sechszählige Drehachse möglich.

Im Abschnitt 3.2.2 wurden für das Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC Möglichkeiten der Aromatenausrichtung bezüglich des Substrats diskutiert. Neben der plausiblen A–B–A-Anordnung wurde eine um 30° bezüglich der Graphitachsen gedrehte Variante als ein energetisches Minimum beschrieben, hingegen wird eine A–B–B-Anordnungsweise ausgeschlossen. Die 30°-Variante könnte beispielsweise gegenüber der A–B–A-Anordnung eine veränderte Wechselwirkung (elektronische Kopplung) zum Graphit hervorrufen, die sich in einer veränderten Tunnelwahrscheinlichkeit und damit im Bildkontrast widerspiegelt. Eine solche Betrachtungsweise kann jedoch nicht die Frage beantworten, welche Anordnung des Aromaten zu einer höheren Tunnelwahrscheinlichkeit führt. Da die hellen und dunklen Aromaten gleichhäufig vorkommen, ist eine Argumentation nicht möglich, daß die energetisch optimale Anordnung des einzelnen Aromaten auf dem Substrat zu einem verstärkten Tunnelstrom führt.

Neben dem idealen A–B–A-Versatz der Stapelebenen gibt es auch die Möglichkeit, den Aromaten nach einem A–B–C-Packungsschema anzuordnen. Hier ist der gleiche, ideale Versatz des Aromaten bezüglich der obersten Graphitlage realisiert. Die Anordnungen A–B–A und A–B–C unterscheiden sich lediglich in der Lage des Aromaten gegenüber der zweiten Graphitebene. Es ist nicht auszuschließen, daß auch dieser Unterschied die Tunnelwahrscheinlichkeit signifikant verändert. Die Positionen zur Realisierung der beiden Stapelweisen befinden sich 0,142 nm voneinander entfernt.

Zusätzlich zur Helligkeitsmodulation gibt es eine zweite, interessante Erscheinung hinsichtlich des Kontrasts, die besonders deutlich in Abbildung 3.10 d hervortritt: Innerhalb des aromatischen Bereichs ist der aufgezeichnete Tunnelstrom nicht überall gleich. Es gibt Orte, die in regelmäßiger Weise eine deutlich höhere Tunnelwahrscheinlichkeit aufweisen. Eine genauere Beschreibung und Diskussion dieses Phänomens erfolgt gesondert in Kapitel 5.

Es bleibt festzuhalten, daß aller Wahrscheinlichkeit nach periodisch wiederkehren-

de, unterschiedliche Adsorptionspositionen die Helligkeitsmodulation verursachen. Aufgrund der erzielten Auflösung der STM-Aufnahmen sind jedoch keine konkreten Angaben über die Unterschiede in der Anordnung der Aromaten gegenüber dem Graphitgitter möglich.

3.3.4 Packungsstabilitäten

Das Auftreten zwei verschiedener Kristallmodifikationen, wie es in der Literatur für das Hexa(dodecyl)-HBC beschrieben wurde [67], soll zum Anlaß genommen werden, auf dieses Phänomen und auf die damit verbundene Problematik der Packungsstabilitäten etwas genauer einzugehen.

Aufgrund der vielen Freiheitsgrade des wechselwirkenden Systems ist die zu betrachtende Potentialfläche multidimensional und die Existenz einer Vielzahl lokaler Minima auf dieser Potentialhyperfläche nicht auszuschließen. Das Auftreten von zwei oder mehreren Kristallmodifikationen erscheint daher nicht außergewöhnlich.

Es ist zu bemerken, daß die Stabilität von Kristallmodifikationen keine absolute Systemeigenschaft ist und daher im Zusammenhang mit den experimentellen Randbedingungen wie Druck, Temperatur usw. (Problem der Reproduzierbarkeit) gesehen werden muß. Erst über die Randbedingungen ist die Gestalt der Potentialhyperfläche festgelegt und die thermodynamische Stabilität definiert. So ist es möglich, daß durch eine Veränderung der Umgebungsbedingungen die Potentialmulden und Barrierenhöhen neu definiert werden und die zuvor thermodynamisch stabile Kristallmodifikation einen metastabilen Charakter erhält.

Eine Ableitung der Kristallstabilitäten allein aus den Packungsdichten ist nicht möglich, da das STM-Experiment keine quantitativen Aussagen über repulsive und attraktive Wechselwirkungsanteile liefert. Einerseits besteht für die Teilchen die Notwendigkeit der gegenseitigen Annäherung, andererseits ist bekannt, daß bei bereits kleinen Teilchenabständen eine weitere Abstandsreduzierung im allgemeinen zu einem dramatischen Anstieg der repulsiven Kräfte führt. Somit kann die Gesamtenergiebilanz des molekularen Systems schnell zu Gunsten des repulsiven Kräfteanteils verschoben werden. Ungeachtet dessen ist es aber möglich, daß die veränderte energetische Situation durchaus wieder zu einem lokalen Minimum auf der Potentialhyperfläche führt, jetzt jedoch auf höherem Niveau.

Zur Aufklärung der Kristallstabilitäten ist das Wissen um die relativen Lagen der energetischen Strukturminima von Bedeutung. Die Kenntnis über die Höhen der sie trennenden Potentialbarrieren ist wichtig hinsichtlich der Kinetik des ineinander Umwandelns zweier Modifikationen. Dies trifft für die Modellvorstellung zu, daß sich die auf dem Substrat adsorbierten und geordneten Moleküle innerhalb der Mono-

lage reorganisieren können (Wechsel zu benachbarten Adsorptionspositionen) und auf diese Weise in eine andere Kristallmodifikation übergehen, ohne die Prozesse der Desorption und Readsorption zu durchlaufen. Demnach sollte die Umwandlung einer weniger dichten Packung hin zu einer dichteren möglich sein—dabei frei werdende Bereiche der Substratoberfläche können sukzessive durch Neuadsorption von Molekülen aus dem Lösungsmittel wieder besetzt werden. Hingegen wäre die Umwandlung einer dichten Packung in eine weniger dichte unmöglich, selbst wenn die weniger dichte Packung die stabilere Modifikation darstellt.

Ungeachtet dieser sterischen Argumentation sollte bei einer flachen Gestalt der Potentialhyperfläche—also bei der Existenz einer Reihe energetisch gleichberechtigter Minima, die durch moderate Potentialbarrieren voneinander getrennt sind—das Auftreten verschiedener molekularer Ordnungsmuster und ein ineinander Umwandeln dieser Kristallmodifikationen begünstigt sein. Dies ist vermutlich zutreffend für das Mono(*tert.*-butyl)-penta(dodecyl)-HBC (Abschnitt 3.10), für das fünf verschiedene Packungsstrukturen (Polytypen) beschrieben werden können. Hingegen ist im Fall einer hohen Potentialbarriere der Übergang einer metastabilen Struktur in die thermodynamisch stabile nicht zwangsläufig bzw. findet unter Umständen über äußerst lange Zeitabschnitte statt. Dies ist beispielsweise für die beiden Kohlenstoffmodifikationen Graphit und Diamant bekannt. Ein Übergang des wesentlich dichteren, aber metastabilen Diamanten in die thermodynamische Graphitmodifikation ist im Prinzip nicht zu beobachten.

Diese Betrachtungsweise ist auch für die in dieser Arbeit untersuchten Phänomene der Selbstaggregation relevant. Sie zeigt, daß der zu Beginn hervorgebrachte Molekülkristall einen entscheidenden Einfluß auf das Beobachtungsergebnis haben kann. Die spontane Adsorption der Moleküle aus dem Lösungsmittel an der fest/flüssig-Grenzfläche und die molekulare Aggregation muß nicht notwendigerweise zum globalen Energieminimum führen. Aufgrund hoher Barrieren ist es möglich, daß das System in diesem anfänglichen Zustand gefangen bleibt und kein Übergang in den thermodynamisch stabilen Zustand erfolgt. Daß für beide hexaalkylsubstituierten HBC-Systeme—Hexa(decyl)– und Hexa(dodecyl)-HBC—in wiederholter Weise lediglich die Dimer-Reihenstruktur dokumentiert wurde, könnte aber als Hinweis darauf gewertet werden, daß es sich hierbei um die thermodynamisch stabile Packungsvariante handelt.

Ein weiterer Aspekt bei der Aufklärung von Stabilitäten ist die Frage um die Vergleichbarkeit der zu betrachtenden Systeme. Diese ist im Prinzip nur bei gleicher Teilchenanzahl gegeben. Der in der Monolage ausgebildete 2D-Molekülkristall stellt jedoch kein eigenständiges Gitter dar, er ist vielmehr epitaktisch auf dem Substrat gewachsen. Daher führt eine Veränderung der Packungsdichte unweigerlich zu einer veränderten Anzahl der pro Molekül zur Verfügung stehenden Wechselwirkungspartner. Diese Wechselwirkungspartner sind nicht allein auf das Substrat beschränkt,

sondern schließen auch die Lösungsmittelteilchen über der Molekülmonolage mit ein. Insofern ist die Definition des zu betrachtenden Grenzflächensystems nicht immer eindeutig. So ist zum Beispiel auch nicht auszuschließen, daß Kettensegmente der Alkylsubstituenten in die Lösung oberhalb der Adsorbatschicht ragen und auf diese Weise in den attraktiven Einflußbereich der solvatisierenden Wechselwirkungen durch viele zusätzliche Lösungsmittelmoleküle geraten.

Nicht zuletzt spielen entropische Effekte eine Rolle. Es kann sich für das System als günstiger erweisen, in einer weniger dichten Packung zu verbleiben. Die Möglichkeit besteht, daß eine weitere Verdichtung der Molekülanordnung und die damit verbundene Reduzierung konformativer Freiheiten nicht in dem erforderlichen Maße durch die hinzugekommenen, attraktiven Wechselwirkungsanteile kompensiert werden kann (Energieabsenkung innerhalb des molekularen Systems und entsprechender Wärme fluß Q in die Umgebung zur dortigen Erhöhung der Entropie).

3.3.5 Molekulardynamik (MD)

Einleitung

Die Motivation zur Durchführung der MD-Simulationen war mit der ursprünglichen Fragestellung verknüpft, welche der beiden Packungsstrukturen—die einfache Reihenstruktur oder die Dimer-Reihenstruktur—die stabilere ist. Aufgrund der Größe der zu simulierenden Systeme und des damit verbundenen hohen Aufwands an Rechenzeit liegen derzeit Ergebnisse lediglich für die Dimer-Reihenstruktur des Hexa-(dodecyl)-HBC vor. Dennoch liefern die Simulationsergebnisse einen bedeutenden Beitrag zum Gesamtverständnis der Problematik von Selbstaggregation und STM-Kontrast.

Die molekulare Monolage wurde als NVT -Ensemble¹¹ (kanonisch) mit periodischen Randbedingungen, unter Berücksichtigung der ersten drei Graphitgitterebenen¹² und unter Vernachlässigung von Lösungsmittelmolekülen simuliert.

Es sei darauf hingewiesen, daß nicht die Prozesse der Adsorption und die Ausbildung des 2D-Molekülkristalls Gegenstand der Simulation gewesen sind. Zielstellung war vielmehr das Studium der Dynamik innerhalb der bestehenden Struktur. Aus diesem Grund galt es, die aus den STM-Aufnahmen gewonnenen Packungsparameter direkt für den Simulations-Input zu übernehmen. Entscheidend für die Qualität des Simulationsergebnisses ist die Genauigkeit der per STM ermittelten Gestalt und

¹¹Hierbei werden die Anzahl der zu simulierenden Atome N einschließlich des Graphitgitters, das Volumen der Simulationsbox V und die Temperatur $T=298$ K konstant gehalten.

¹²Die Positionen des Graphitgitters blieben während der Simulation fixiert.

Größe der Elementarzelle. Diese Parameter sind maßgebend für die Packungsdichte und haben somit Einfluß auf die inter- und intramolekularen Wechselwirkungen. Die Simulationsbox wird während der Simulation nicht optimiert.

Für die MD-Simulation bzw. für die zuvor durchgeführten Strukturminimierungen (MM) wurden unter Berücksichtigung der STM-Daten die Elementarzellenparameter der Molekülpackung über kristallographisch identische Graphitatom definiert, wie es für das Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC in Abschnitt 3.2.4 beschrieben wurde. Diese Maßnahme war hier zwingend notwendig, um die Periodizität des Substratgitters innerhalb der periodischen Randbedingungen korrekt wiederzugeben. Eine Gegenüberstellung der experimentell ermittelten Gitterwerte mit den theoretischen, die letztendlich zur Festlegung der Simulationsbox dienten, ist in Tabelle 3.3 gegeben. Es bestand jedoch die Notwendigkeit, die Größe der Elementarzelle in Richtung des kürzeren Gittervektors \vec{b} zu verdoppeln und mit vier statt zwei Molekülen pro Simulationsbox zu rechnen (Abbildung 3.11). Diese Maßnahme verhinderte das Wechselwirken eines Moleküls mit seinem eigenen periodischen Abbild in der benachbarten virtuellen Box.

| | Experimentell | Theoretisch |
|------------------------|------------------|-------------|
| $ \vec{a} $ [nm] | $4,50 \pm 0,06$ | 4,50 |
| $ \vec{b} $ [nm] | $2,93 \pm 0,05$ | 2,91 |
| $ \vec{d} $ [nm] | $2,0 \pm 0,2$ | – |
| α [°] | 34 ± 2 | 35,2 |
| β [°] | 12 ± 2 | 12,3 |
| γ [°] | 74 ± 2 | 72,5 |
| δ [°] | 8 ± 4 | – |
| A [nm ²] | $12,67 \pm 0,30$ | 12,49 |

Tabelle 3.3: Gegenüberstellung der experimentell ermittelten und theoretisch abgeleiteten Strukturparameter der Dimer-Reihenstruktur des Hexa(dodecyl)-HBC. Die theoretischen Werte wurden der Simulationsbox zu Grunde gelegt. Zur Definition der Parameter siehe Abbildung 3.10 d. Für die Packungsparameter $|\vec{d}|$ und δ wurden keine theoretischen Werte abgeleitet, da dies aufgrund der ungeklärten Adsorptionsposition auf dem Graphitgitter nicht möglich war.

Zum Zwecke der Simulation des Grenzflächensystems mußten neben der Gestalt und Größe der Simulationsbox weitere strukturelle Parameter wie die Ausrichtung der Alkylseitenketten und die Orientierung der Aromaten spezifiziert werden. Da aufgrund der vorhandenen STM-Daten keine gesicherten Aussagen hierüber getroffen werden konnten, wurde im Vorfeld zu den Simulationen mit Hilfe von Kalottenmodellen der Moleküle [70] eine systematische Variation möglicher Kettenanordnungen durchgeführt. Diese Versuche erfolgten unter Beachtung der bevorzugten Molekülausrichtung gegenüber dem Substrat, periodischer Randbedingungen und einer

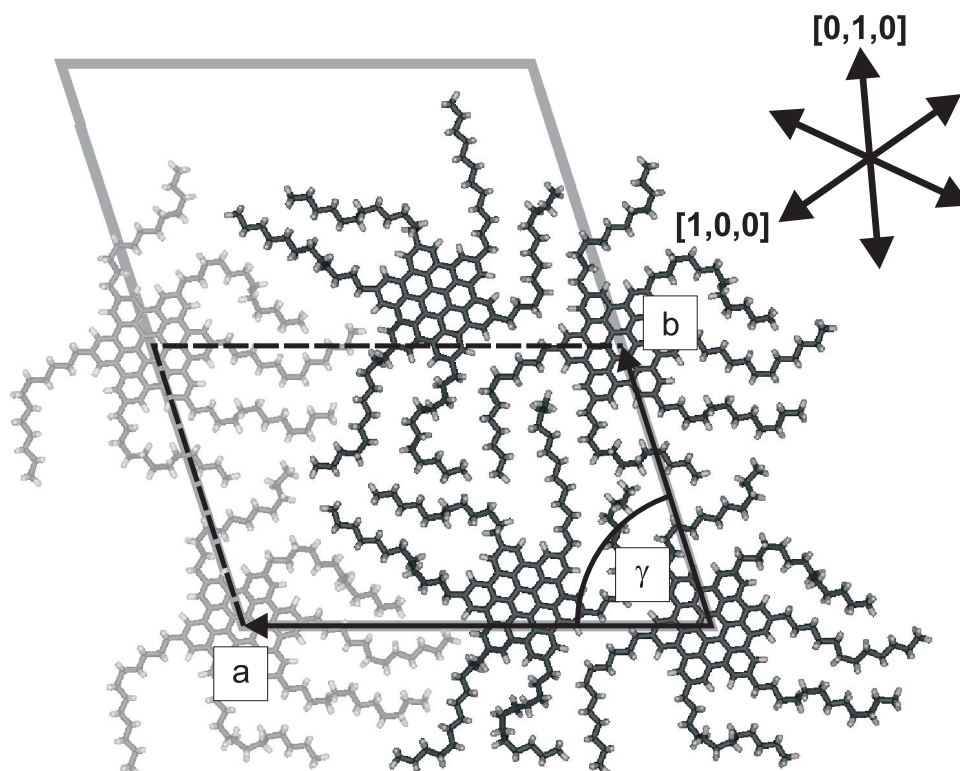


Abbildung 3.11: Minimiertes Ensemble der Dimer-Reihenstruktur des Hexa(dodecyl)-HBC. Die Simulationsbox (grau) ergibt sich durch Verlängerung der Elementarzelle in Richtung des Gittervektors \vec{b} um eine weitere Elementarzelle. Die Box enthält nun vier Moleküle, was die Wechselwirkung eines Moleküls mit seinem eigenen periodischen Abbild verhindert. Die in leichtem Grau dargestellten Moleküle sind die ersten periodischen Abbilder in Richtung \vec{a} und vermitteln einen besseren Eindruck von der gesamten Molekülpackung. Das Graphitgitter ist über die Angabe seiner Zickzack-Achsen repräsentiert.

gleichmäßigen Ausfüllung des zur Verfügung stehenden Raums innerhalb der Elementarzelle (Optimierungsproblem). Es stellte sich heraus, daß mit den hier genannten Forderungen—insbesondere der letzten—die Vielfalt der Anordnungsmöglichkeiten der molekularen Objekte drastisch eingeschränkt ist. Aus diesem Grund begrenzte sich die Anzahl der weiter zu prüfenden Kettenanordnungen auf einige wenige.

Ausgehend von den als sinnvoll erachteten Strukturen erfolgten zunächst energetische Strukturminimierungen (MM). Es konnten erneut Anordnungen selektiert werden, die ungünstig hinsichtlich der zwischenmolekularen Abstände waren. Abbildung 3.12 zeigt eine solche Anordnung. Sie entspricht dem bislang existierenden Packungsmodell für die Dimer-Reihenstruktur [21]. Obwohl die Alkylketten in nahezu perfekter Weise parallel zueinander und entlang der Zickzack-Achsen des Graphits ausgerichtet liegen, wurde diese Art der Molekülanordnung als unwahrscheinlich

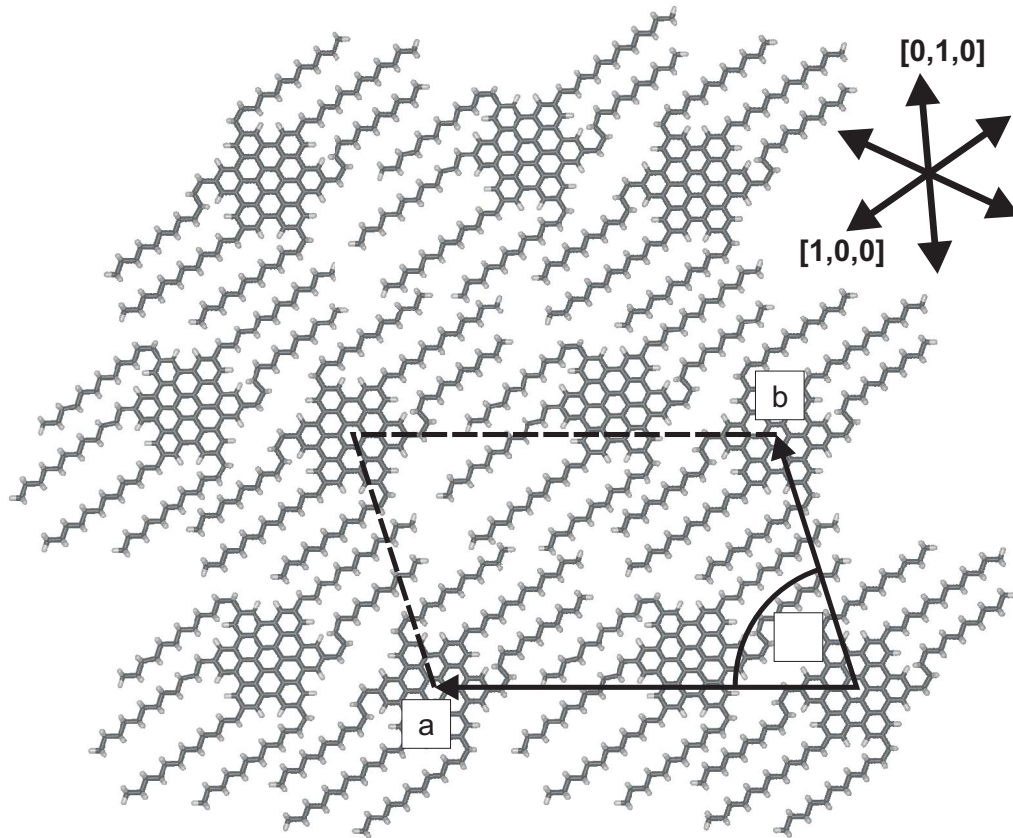


Abbildung 3.12: Beispiel einer molekularen Anordnung, die als Input für eine Strukturminimierung (MM) diene. Das darunterliegende Graphitgitter ist über die Angabe der Graphitachsen repräsentiert. Da im Verlauf der Minimierung Teile des Alkylbereichs aus der Monolage herausgedrängt wurden, wird die hier gezeigte Ordnungsstruktur als nicht wahrscheinlich betrachtet. Eine molekulardynamische Simulation (MD) erfolgte daher nicht. Der Grund für das Herausdrängen von Kettenabschnitten wird in den stellenweise zu geringen zwischenmolekularen Abständen gesehen. Vergleichsweise große Freiräume verbleiben hingegen im Bereich der Kettenenden.

identifiziert. Während Alkylkettenabschnitte lokalisiert werden können, die zu eng beieinander liegen (verstärkte Abstoßung), verbleiben an anderen Positionen vergleichsweise große Freiräume. Dies ist insbesondere im Bereich der Kettenenden der Fall. Eine gleichmäßige Substratbedeckung ist somit nicht realisiert und die Minimierung führte zu einer molekularen Anordnung, in der einige Alkylkettenabschnitte *weit* außerhalb der Monolage lagen.

Für molekulare Anordnungen mit erfolgreich abgeschlossener Minimierung (Alkyl-

ketten verbleiben in der vorgegebenen Anordnung) wurden im Anschluß testweise molekulardynamische Simulationen durchgeführt. Es wurden wiederum jene Anordnungen für eine weitere Betrachtung verworfen, die während der MD-Simulation aus der vorgegebenen Packungsordnung ausbrachen und sich hinsichtlich der Wechselwirkungsenergie ungünstig entwickelten.

Minimierung

Abbildung 3.11 zeigt ein unter periodischen Randbedingungen minimiertes Molekülensemble der Dimer-Reihenstruktur des Hexa(dodecyl)-HBC. Die hier vorgestellte Molekülanordnung wird aufgrund der verhältnismäßig gleichmäßigen Ausfüllung der zur Verfügung stehenden Substratfläche als sehr wahrscheinlich beurteilt. Sie diene als Startkonfiguration einer molekulardynamischen Simulation, die als einzige Simulation erfolgreich abgeschlossen werden konnte. Diese Ergebnisse werden später vorgestellt und diskutiert. Es ist zu betonen, daß die in Abbildung 3.11 präsentierte Ordnungsstruktur nur *ein* mögliches Minimum dieser spezifischen Molekülanordnung¹³ darstellt und daß darüber hinaus eine Vielzahl weiterer existieren. Beispielsweise führt die Drehung einer einzelnen endständigen Methyl- oder Ethylgruppe ($-\text{CH}_3$ bzw. $-\text{CH}_2\text{CH}_3$) um einen bestimmten Betrag wiederum zu einem stabilen Punkt auf der multidimensionalen Potentialfläche.

Charakteristisch für die minimierte Struktur ist die vorzugsweise parallele Ausrichtung der Alkylkettenebenen bezüglich der Graphitoberfläche. Die meisten Ketten können aber aufgrund der begrenzenden Elementarzelle nicht vollständig gestreckt liegen und Abweichungen von der idealen *all-trans*-Konformation sind zwingend. Dies wurde bereits beim Erstellen des Inputs der Minimierung berücksichtigt. Bei genauerer Betrachtung ist auch ersichtlich, daß einige Kettenabschnitte die Graphitoberfläche verlassen haben und geringfügig in den darüberliegenden Raum zeigen. Ausgehend von der ermittelten Packungsdichte der Moleküle (Abschnitt 3.3.2), wonach keine vollständige Bedeckung des Substrats gegeben ist, entspricht dieses Verhalten nicht der Erwartung. Weiterhin ist zu bemerken, daß die Alkylketten benachbarter Moleküle in der Regel nicht interdigitiert vorliegen¹⁴. Diese denkbare und durchaus plausible Kettenanordnung konnte jedoch durch zahlreiche Strukturminimierungen der verschiedensten Varianten als extrem ungünstig identifiziert werden. Daher besteht die Vermutung, daß entgegen der bisherigen Vorstellung ein Interdigitieren der Seitenketten auch in der einfachen Reihenstruktur des Hexa(do-

¹³Hier ist die Art und Weise der gegenseitigen Verhakung der Alkylketten gemeint.

¹⁴Hiermit ist die *wechselseitige* Verzahnung der einzelnen Alkylketten von jeweils benachbarten Molekülen gemeint. Die Anordnung sieht wie folgt aus: Alkylkette des einen Aromaten, hierzu parallel eine Kette des benachbarten Aromaten, wieder eine Kette des ersten Aromaten, etc.

decyl)-HBC [20] nicht erfolgt. Dies sollte ebenso für die Packungsstrukturen anderer alkylsubstituierter PAH-Systeme gelten.

Ein sehr interessantes Ergebnis der Minimierung ist die veränderte Position jeweils eines Aromaten der Dimer-Paare (in Abbildung 3.11 ist dies der zweite Aromat in Richtung \vec{a} ausgehend vom Koordinatenursprung der Elementarzelle). Während der Minimierung wurden die Aromaten um etwa 15° bis 20° aus der vorgegebenen, plausiblen Orientierung herausgedreht. Dieses Simulationsergebnis untermauert die Hypothese von Positionsunterschieden der Aromaten als Ursache für den beobachteten hell/dunkel-Wechsel. Eine Zuweisung zwischen Helligkeit und Ausrichtung des Aromaten auf dem Graphitgitter ist dennoch nicht möglich. Dies liegt in der willkürlichen Positionswahl der Elementarzelle begründet (siehe hierzu Abbildung 3.13). Bei einer entsprechend veränderten Position der eingezeichneten Zelle gelingt es, dieselbe Molekülanordnung auf eine Weise zu beschreiben, in der die dunklen Aromaten die Eckpunkte der Elementarzelle besetzen. Obwohl sich die Definitionen der beiden Elementarzellen unterscheiden (sie sind um 180° zueinander gedreht und lateral versetzt), beschreiben sie dennoch das gleiche Molekülgitter. Dies steht nicht im Widerspruch zu den im Abschnitt 3.2.6 diskutierten zwölf möglichen Anordnungen der Molekülpackung gegenüber dem Substrat.

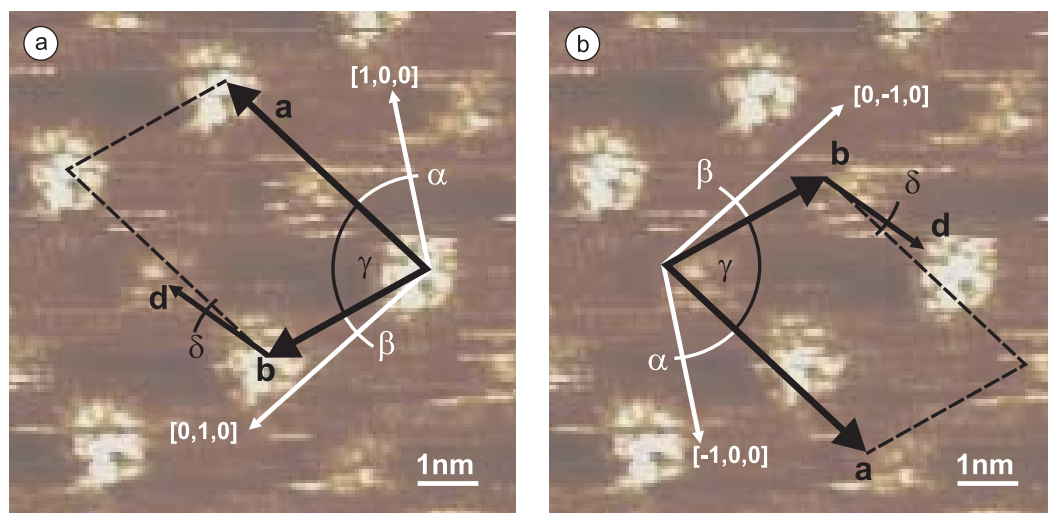


Abbildung 3.13: a) und b) zeigen den bereits in Abbildung 3.10 d dargestellten Ausschnitt der Monolage des Hexa(dodecyl)-HBC. Die in (a) spezifizierte Elementarzelle ist dadurch gekennzeichnet, daß die hell wiedergegebenen Aromaten die Eckpunkte der Zelle besetzen. Durch Drehung und Verschiebung dieser Zelle ist eine Packungsbeschreibung (b) möglich, bei der nun die dunklen Aromaten die Eckpunkte besetzen und der helle Aromat innerhalb der Elementarzelle liegt.

Energiebilanzierung

Mittels Energiebilanzierung soll im folgenden auf der Basis minimierter Einzelstrukturen eine Abschätzung der involvierten Wechselwirkungsenergien innerhalb der Molekülpackung erfolgen. Das zugrunde gelegte Konzept ist die Bestimmung der potentiellen Energien der Einzelkomponenten im *Vakuum* relativ zu ihren jeweiligen Energien im adsorbierten Zustand bzw. relativ zur Energie des Gesamtensembles. Solvatationsenergien finden hierbei keine Berücksichtigung.

Bei Adsorption des HBC-Gerüsts werden $65 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ freigesetzt. Hingegen beträgt die sechsfache Adsorptionsenergie eines Dodecan-Moleküls¹⁵ ($\text{C}_{12}\text{H}_{26}$) $122 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$. Der angegebene Wert ergibt sich aus der Energiedifferenz zwischen der *all-trans*-Kettenkonformation im Vakuum und der *all-trans*-Konformation auf Graphit, wobei die Kette entlang einer Graphitachse ausgerichtet ist und die Molekülebene parallel zur Graphitoberfläche liegt. Diesem Ergebnis zufolge sollte der Alkylbereich gegenüber dem Aromaten den nahezu doppelten Energiebeitrag hinsichtlich der Adsorption leisten. Die Schlußfolgerung jedoch, daß sie damit auch die molekulare Selbstaggregation an der fest/flüssig-Grenzfläche dominieren, ist nicht zulässig, da entropische Aspekte bei der Minimierung der potentiellen Energie nicht berücksichtigt werden. Es besteht vielmehr die Annahme, daß der Verlust an Entropie für den flexiblen Alkylbereich weitaus größer ist als für den starren Aromaten.

Die Bestimmung der Adsorptionsenergie eines kompletten Hexa(dodecyl)-HBC ergibt $159 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, was um $28 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ kleiner ist als die Summe der oben angegebenen Energien für die Einzelkomponenten. Diese Differenz ist eine Konsequenz aus der zu Anfang vorgenommenen separaten Betrachtung der Molekülbestandteile. Bei Berücksichtigung dieses Fehlers relativiert sich die getroffene Aussage über den doppelten Beitrag der Alkylketten zur Adsorptionsenergie. Der energetische Unterschied zwischen dem aromatischen und aliphatischen Bereich ist möglicherweise nicht so deutlich ausgeprägt wie oben beschrieben.

Ausgehend von der Adsorptionsenergie eines einzelnen Hexa(dodecyl)-HBC-Moleküls sollte bei Adsorption von vier Molekülen eine Energieerniedrigung um $636 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ erfolgen. Dies wäre der Fall bei vier unabhängig voneinander adsorbierten Molekülen, die sich jeweils in ihrer bevorzugten Position gegenüber der Graphitoberfläche befinden. Bei ihrer Anordnung in einer dichten Packung (siehe Abbildung 3.11) ergibt sich die Adsorptionsenergie zu $684 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$. Die hier auftretende Abweichung von $48 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ zwischen den genannten Energien sollte einen realen Energiegewinn für das System bedeuten. Durch die Anordnung der Moleküle in einer dichtgepackten Monolage treten zusätzlich attraktive Wechselwirkungen zwischen den Teilchen auf, die zur Energieabsenkung des Gesamtsystems beitragen. Die höhere Adsorptionsenergie für

¹⁵sechsfacher Energiewert wegen der sechs Dodecylketten an der Peripherie der HBC-Scheibe

das Ensemble entspricht also der Erwartung. Sie wäre möglicherweise noch größer, müßten zum Zwecke der Ausbildung einer dichtgepackten Monolage nicht einige der Moleküle bzw. Molekülbestandteile ihre energetisch bevorzugten Konformationen und Positionen gegenüber dem Graphitsubstrat aufgeben.

Molekulardynamik

Im Gegensatz zur Minimierung wird in der molekulardynamischen Simulation das System bei Temperaturen $T \neq 0$ K simuliert. Bewegungen aufgrund thermischer Anregungen werden einbezogen. Das Ziel molekulardynamischer Simulationen ist die Bestimmung von Ensemblemittelwerten bei hinreichend langer Simulationsdauer des *Gleichgewichtszustands*. Nur dieser ist für die statistische Auswertung relevant¹⁶. Ausgehend von einer nichtrepräsentativen Startstruktur muß das System zunächst in den äquilibrierten Zustand überführt werden, wobei bei jedem Simulationsschritt die instantanen potentiellen und kinetischen Energiebeiträge für das System quantifiziert werden. Für den äquilibrierten Fall befindet sich das *NVT*-Ensemble im Minimum der Freien Energie F . Dies ergibt sich aus dem Formalismus der statistischen Thermodynamik, entropische Effekte sind damit bereits berücksichtigt.

Der zu betrachtende Gleichgewichtszustand ist ein *dynamischer* Zustand des Systems, in dem eine Vielzahl verschiedener Konformationen durchlaufen werden können. Von Fluktuationen abgesehen, wird der Zustand minimaler Freier Energie nicht aufgegeben. Während der Simulation aufgenommene Schnappschüsse ermöglichen einen Einblick in den Konformationsraum des Systems. Die Auswertung der Simulationsergebnisse wird sich auf die in dieser Weise erhaltenen Konformationen konzentrieren.

Eine Quantifizierung entropischer Effekte hinsichtlich des aromatischen und aliphatischen Bereichs wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Prinzipiell sind Entropien über die Zustandssummen zugänglich [37, 71]. Die Zustandssumme ist ein Integral über die Freiheitsgrade des Systems. Ihre Berechnung wird jedoch für den Fall problematisch, wenn die betroffenen Freiheitsgrade voneinander abhängig sind und sich nicht entkoppeln lassen, wie es für das hier betrachtete Ensemble zutrifft. Die vollständige Entkopplung der Freiheitsgrade ist nur für das ideale Gas möglich.

Wie bereits erwähnt, erfolgte die MD-Simulation ausgehend von der in Abbildung 3.11 gezeigten minimierten Struktur. Trotz dieser energetisch günstigen Ausgangssituation war eine relativ lange Simulationszeit in der Größenordnung von Na-

¹⁶Andere Möglichkeiten ergeben sich mittels der *Non-Equilibrium MD*, die es beispielsweise gestatten, die Äquilibration selbst zu studieren oder den Übergang eines Gleichgewichtszustands in einen anderen zu simulieren.

nosekunden notwendig¹⁷, das System in einen Zustand zu überführen, in dem es um einen konstanten Mittelwert der potentiellen Energie fluktuiert. Die Standardabweichung beträgt $\sim 21 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$.

Die im folgenden vorgestellten Ergebnisse entstammen einer Simulation des Zustands konstanter mittlerer potentieller Energie über eine Zeit von 100 Picosekunden. Der Vergleich mit vorangegangenen und nachfolgenden Simulationssequenzen zeigt eine Konstanz des Mittelwertes mit dem oben spezifizierten Wert der Standardabweichung. In Abbildung 3.14 ist ein Schnappschuß entlang der Simulationstrajektorie in zwei verschiedenen molekularen Darstellungsmodi dargestellt: Stäbchen- und Kalottenmodell. Hierbei eignet sich das Stäbchenmodell besser zur Analyse der Molekülkonformationen, während das Kalottenmodell einen visuellen Eindruck von der Packungsdichte vermittelt.

Bei einem Vergleich mit der Startstruktur in Abbildung 3.11 fällt sofort auf, daß bezüglich der Graphitoberfläche ein Übergang von der parallelen Ausrichtung der Alkylkettenebenen hin zu einer senkrechten stattgefunden hat. Die Mehrheit der Kettensegmente liegt weiterhin in der günstigen *trans*-Konformation zueinander vor. Die senkrechte Orientierung ist bereits für dichtgepackte Alkane auf Graphit beschrieben worden [54, 55]. Hinsichtlich der Aromatenpositionen hat keine prinzipielle Veränderung stattgefunden. Jeweils ein Aromat des Dimer-Paars befindet sich weiterhin in einer gegenüber dem Substrat gedrehten Orientierung von 15° bis 20° . Interessanterweise entspricht die dabei eingenommene Position der in Abbildung 3.3 d gezeigten Orientierung. Diese stellt hinsichtlich der potentiellen Energie aber kein Minimum dar. Dieses Ergebnis verdeutlicht, daß die Adsorptionspositionen der Aromaten in beträchtlichem Maße über das Ensemble festgelegt werden und nicht allein auf die Wechselwirkungen mit dem Substrat zurückzuführen sind.

Diejenigen Aromaten, die in Abbildung 3.14 die Eckpunkte der Elementarzelle besetzen, sind gegenüber der Graphitunterlage in annähernd idealer Weise entsprechend der plausiblen A-B-A-Stapelung angeordnet (Abbildung 3.3 a). Anhand der vorliegenden MD-Ergebnisse lassen sich auch die experimentell ermittelten Packungsparameter $|\vec{d}|$ und δ (siehe Tabelle 3.3) präzisieren: $|\vec{d}| = 1,90 \pm 0,05 \text{ nm}$, $\delta = 11^\circ \pm 2^\circ$.

Bei der Betrachtung der Ausrichtung der Alkylketten zueinander (Abbildung 3.14) können Bereiche lokalisiert werden, in denen sich die Ketten nahezu perfekt parallel zueinander ausgerichtet haben. Dies ist vorrangig für die Richtung entlang der [1,0,0]-Achse zu beobachten, die in guter Näherung mit der langen Elementarzellendiagonalen zusammenfällt. Der Abstand zwischen diesen Ketten beträgt etwa 0,51 nm. In dichten Alkanpackungen hingegen liegen die Ketten 0,43 nm voneinander

¹⁷Für eine Simulation von 100 Picosekunden werden auf einer *Silicon Graphics Indigo 2* nahezu 60 CPU-Stunden benötigt.

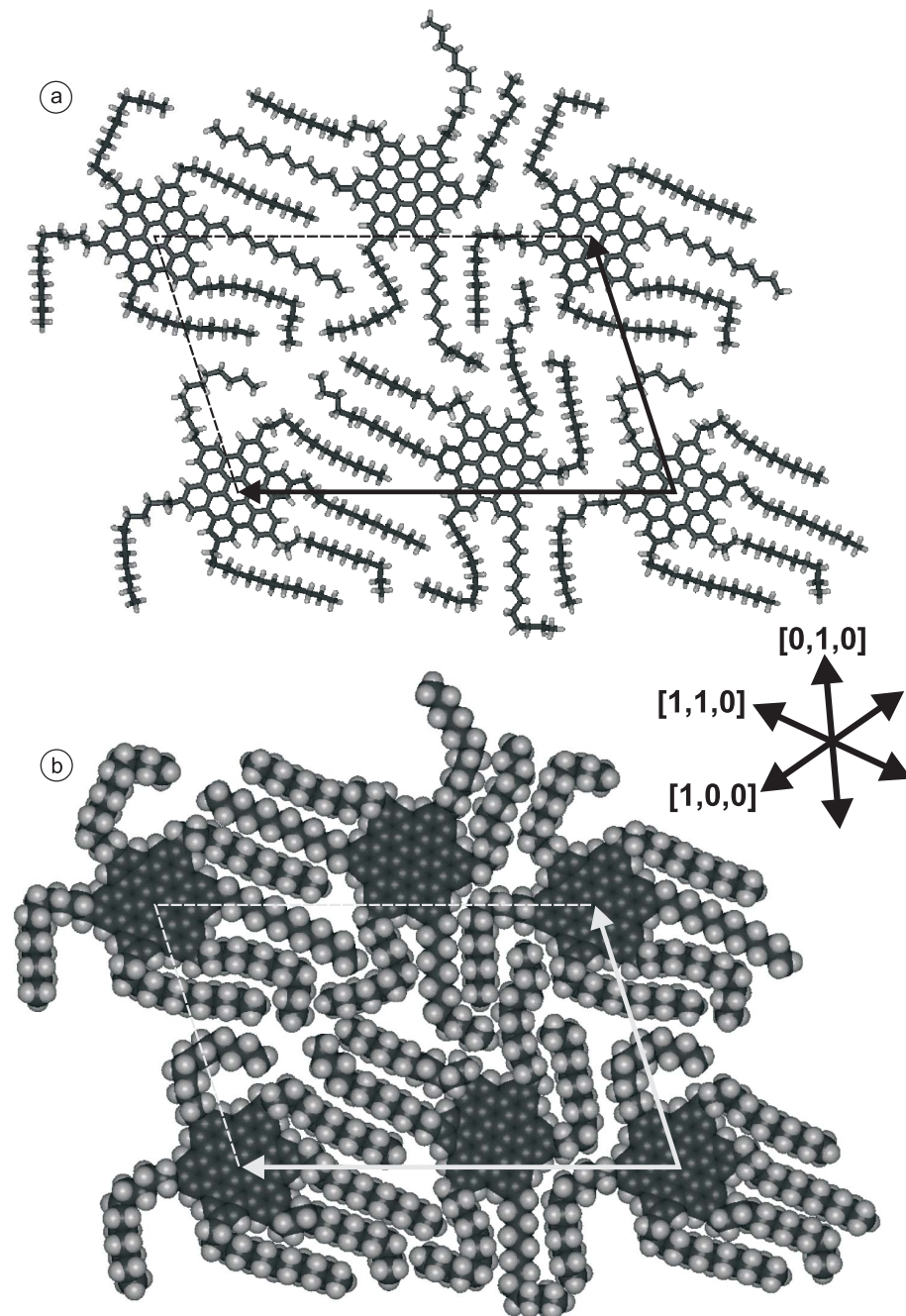


Abbildung 3.14: MD-Schnappschuß entlang der Simulationstrajektorie (kein Minimum hinsichtlich der potentiellen Energie) in zwei verschiedenen Darstellungsmodi: a) Stäbchenmodell, b) Kalottenmodell (Atome sind mit ihren van der Waals-Radien dargestellt).

entfernt, was dem doppelten Graphitachsenabstand entspricht [54]. Demnach wird im vorliegenden Fall nur eine geringere Dichte der Alkylpackung erreicht.

Eine weitere bevorzugte Orientierung der Alkylketten wird in $[0,1,0]$ -Richtung beobachtet. Außerdem fällt auf, daß die senkrechte Ausrichtung der Kettenebenen nicht ausnahmslos eingenommen wird. Es können Kettenabschnitte identifiziert werden, die in paralleler Orientierung zum Graphit liegen. Da der Flächenbedarf für eine solche Ausrichtung leicht höher ist, gelingt es dem System in dieser Weise, die in der Elementarzelle vorhandene Fläche effektiver auszunutzen und eine höhere Dichte der Packung zu erreichen, womit möglicherweise auch eine höhere Gesamtstabilität des Ensembles realisiert wird.

Wie bereits diskutiert, können aufgrund der begrenzenden Ausmaße der Elementarzelle nicht alle Alkylketten vollständig ausgestreckt auf dem Graphit liegen. Im Gegensatz zur minimierten Startstruktur (Abbildung 3.11) offenbart der in Abbildung 3.14 gezeigte MD-Schnappschuß scharfe Knicke entlang einiger Ketten, wie es in dieser Weise nicht erwartet wurde. Die hier eingenommenen Winkel liegen durchaus im Bereich von 90° .

Zur Veranschaulichung der zeitlichen Entwicklung der Adsorbatschicht wurden in Zeitintervallen von 5 ps Schnappschüsse entlang der Simulationstrajektorie aufgenommen. Bei der zugrunde gelegten Simulationsdauer von 100 ps ergeben sich 20 Packungsstrukturen, die in Abbildung 3.15 übereinander gelegt dargestellt wurden. Auf diese Weise kann ein Eindruck von der Beweglichkeit der Moleküle vermittelt werden. Unter Berücksichtigung der van der Waals-Radien (in der Darstellung nicht gezeigt) würde sich eine vollständig geschlossene molekulare Adsorbatschicht ergeben und die in Abbildung 3.14 b erkennbaren freien Bereiche zwischen den Alkylketten wären nicht länger vorhanden. In der Seitenansicht (Abbildung 3.15 a) ist gut zu erkennen, daß einige der Alkylkettenenden nicht auf dem Graphitsubstrat adsorbiert sind sondern in den freien Raum oberhalb der Monolage hineinragen. Im vorliegenden Fall betrifft dies bis zu vier Kohlenstoffsegmente einer Kette. Offenbar ist die Monolage—zumindest lokal—bereits so dicht gepackt, daß der repulsive Wechselwirkungsanteil überwiegt und Molekülabschnitte zum Verlassen der Graphitoberfläche gezwungen werden.

Der Abbildung 3.15 ist zu entnehmen, daß die atomaren Positionen der simulierten Moleküle nicht scharf definiert sind, wie es noch die minimierte Packungsstruktur in Abbildung 3.11 vermittelte. Die Atome bzw. Molekülsegmente besitzen vielmehr einen gewissen Aufenthaltsbereich. Zur quantitativen Abschätzung der Positionswechsel und als Maß für die Beweglichkeit wurden exemplarisch gemittelte Werte der Dislokation ermittelt. Die Positionswechsel der Atome wurden anhand mehrerer Schnappschüsse entlang der Simulationstrajektorie bestimmt. Demnach sind die im folgenden angegebenen Dislokationen als gemittelte Schrittweiten zu verstehen, die

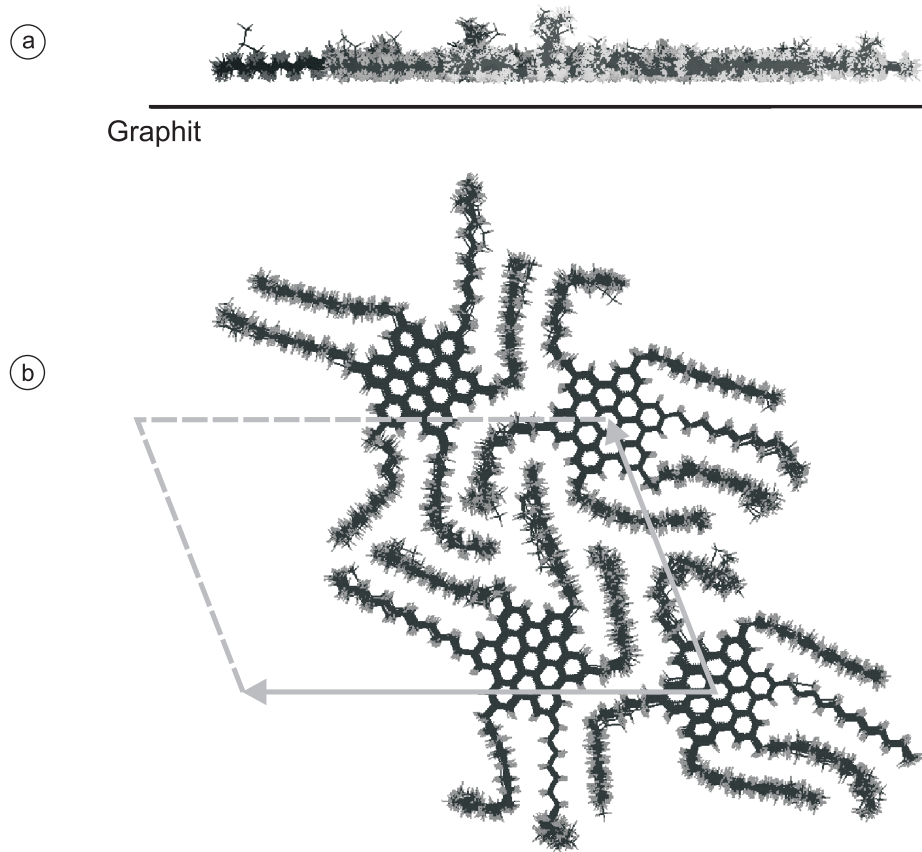


Abbildung 3.15: 20 übereinandergelegte MD-Schnappschüsse des Ensembles entlang der Simulationstrajektorie aufgenommen in Zeitintervallen von 5 ps. a) Seitenansicht, b) Sicht von oben.

die Atome zwischen den ausgewählten Schnappschüssen vollzogen haben. Es hat sich herausgestellt, daß der zeitliche Abstand zwischen den Schnappschüssen auf mindestens 1 ps festgesetzt werden mußte, um reproduzierbare Werte für die mittleren Dislokationen zu erhalten. Es sei auch darauf hingewiesen, daß sich die ermittelten Dislokationen nicht allein auf die Bewegung in der x, y -Ebene beschränken.

Für ein Atom innerhalb des aromatischen Bereichs beträgt die Dislokation typischerweise $0,3 \text{ \AA}$, für die Alkylkettenenden hingegen $0,8 \text{ \AA}$, wobei es keinen signifikanten Unterschied zwischen den Ketten mit senkrechter und paralleler Orientierung zum Substrat gibt. Die Dislokation der mittleren Alkylkettenabschnitte liegt bei etwa

0,5 Å. Diejenigen Kettenenden jedoch, die sich vom Substrat lösen, erreichen auch Werte über 1 Å.

Die dokumentierten Dislokationen entsprechen dem plausiblen Bild der größeren Mobilität innerhalb des Alkylbereichs. Diese Positionswechsel wurden bisher als Ursache für den fehlenden Kontrast zwischen den Alkylketten diskutiert [20, 21]. Der fehlende Kontrast muß jedoch auch im Zusammenhang mit dem Ordnungszustand im Bereich der Seitenketten gesehen werden. Wie die MD-Ergebnisse zeigen, gibt es nur kleine Bereiche, in denen die Ketten in nahezu idealer Weise parallel zueinander ausgerichtet sind. Demzufolge gibt es keine definierten Periodizitäten über große Bereiche, wie es hingegen in Packungen reiner Alkane der Fall ist [54]. Darüber hinaus gibt es Unterschiede in der Ausrichtung der Kettenebenen bezüglich Graphit. Es ist davon auszugehen, daß über längere Simulationszeiten bzw. im realen System der überwiegende Anteil des Alkylbereichs von einer wechselnden Ausrichtung der Kettenebenen betroffen ist. Letztendlich wird dies eine zeitlich variierende elektronische Kopplung zum Substrat hervorrufen, so daß keine klaren Konturen in den STM-Aufnahmen möglich sind. Diese Argumentation gewinnt insofern an Gewicht als sich die Zeitskalen der Bildaufnahme im STM-Experiment und der Konformationsänderungen innerhalb des Alkylbereichs um mehrere Größenordnungen voneinander unterscheiden. Eine Abschätzung der Geschwindigkeit für die vollzogenen Positionsänderungen innerhalb der Adsorbatschicht ergibt Werte um 10^{11} Å s^{-1} . Typische Rastergeschwindigkeiten liegen hingegen bei 10^4 Å s^{-1} . Die STM-Spitze mittelt demnach bereits für einen Ort über mehrere Kettenkonformationen und Positionen. Ebenso ist nicht auszuschließen, daß diejenigen Kettenenden, die sich vom Substrat lösen und mehrere Ångström in den Raum oberhalb der Adsorbatschicht ragen, mit der rasternden STM-Spitze wechselwirken und somit variierende Tunnelwahrscheinlichkeiten hervorrufen.

Die ermittelte Dislokation für die aromatischen Scheiben ist mit 0,3 Å wesentlich zu klein, um als bestimmende Ursache für die beobachtete Strukturverbreiterung im STM-Bild in Frage zu kommen. In den STM-Aufnahmen werden die aromatischen Scheiben (Abbildungen 3.2 und 3.10) typischerweise mit einem Durchmesser von $\sim 14 \text{ Å}$ wiedergegeben, während der Durchmesser des Aromaten entsprechend der chemischen Strukturformel 11 Å beträgt. Den vorliegenden MD-Ergebnissen zufolge ist vielmehr die Vorstellung gerechtfertigt, daß die aromatischen Scheiben auf der Graphitwabenstruktur fixiert sind und lediglich ein Schwingen um den Adsorptionssort möglich ist. Ein Wechsel zur nächsten äquivalenten Substratposition kann ausgeschlossen werden, da diese 2,46 Å entfernt liegt.

3.3.6 Zusammenfassung

Für beide Systeme konnte nur die Dimer-Reihenstruktur nachgewiesen werden, während aus der Literatur bekannt ist, daß das Hexa(dodecyl)-HBC auch in einer einfachen Reihenstruktur kristallisieren kann. Aus der Existenz zweier oder mehrerer Kristallmodifikationen erwächst die prinzipielle Frage nach der thermodynamischen Stabilität, die im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht geklärt werden konnte.

Die ermittelten Packungsparameter zeichnen die Dimer-Reihenstrukturen des Hexa(decyl)- und Hexa(dodecyl)-HBC als geometrisch ähnlich aus. Es ist daher gerechtfertigt anzunehmen, daß die Anordnung der Alkylketten in beiden Packungen in analoger Weise erfolgt. Die Ergebnisse der MD-Simulationen für das Hexa(dodecyl)-HBC zeigen, daß aufgrund der begrenzenden Elementarzelle die Seitenketten im allgemeinen nicht vollständig gestreckt sind und von der günstigen *all-trans*-Konformation abweichen. Es können dennoch Bereiche identifiziert werden, in denen die Ketten in nahezu idealer Weise gestreckt und parallel zueinander ausgerichtet sind. Sie orientieren sich hierbei entlang der Graphitachsen. Ein Interdigitieren findet im allgemeinen nicht statt. Mehrheitlich liegen die Kettenebenen senkrecht zum Substrat, nur wenige weisen eine parallele Orientierung auf. Einige Kettenenden sind nicht adsorbiert. Diesem Simulationsergebnis zufolge ist der zweidimensionale Molekülkristall als dicht gepackt zu klassifizieren.

Aufgrund thermischer Anregungen vollziehen sich Konformationsänderungen und Positionswechsel. Als Maß für die Beweglichkeit wurden für ausgewählte Molekülsegmente Werte der Dislokation ermittelt. Die Beweglichkeit der Alkylsubstituenten nimmt zu den Kettenenden hin zu, die Dislokationen bleiben in der Regel aber unter 1 Å. Die Beweglichkeit des Alkylbereichs übertrifft damit die der Aromaten in etwa um einen Faktor 2 bis 3. Die Beweglichkeit der Aromaten innerhalb der dichten Packung reicht nicht aus, zur nächstgelegenen äquivalenten Position auf dem Substrat zu wechseln. Der Simulation zufolge bleiben die Aromaten auf einer definierten Position des Graphitgitters fixiert und schwingen um diesen Ort.

In den STM-Aufnahmen weisen die Aromaten eine periodische Helligkeitsmodulation auf. Die Ergebnisse der MD-Simulation deuten darauf hin, daß zwei unterschiedliche Adsorptionspositionen realisiert sind. Die nichtideal periodische Anordnung der Alkylseitenketten und die stattfindenden Konformationsänderungen bzw. Positionswechsel können als Ursache für ihre Nichtauflösbarkeit im STM-Experiment angesehen werden. Die Strukturverbreiterung im Tunnelbild der Aromaten läßt sich mit ihrer Beweglichkeit allein nicht erklären.

3.4 Deca(dodecyl)-C 84

3.4.1 Vorstellung des Systems

Das Deca(dodecyl)-C 84 ist ein HBC-Derivat, das durch die Verknüpfung zweier HBC-Scheiben mittels einer Einfachbindung entsteht¹⁸. Die Zahlenangabe in der Namensbezeichnung bezieht sich auf die Anzahl der aromatischen Kohlenstoffatome des Moleküls. An der Peripherie des Aromaten befinden sich insgesamt zehn Dodecylketten (Abbildung 3.16).

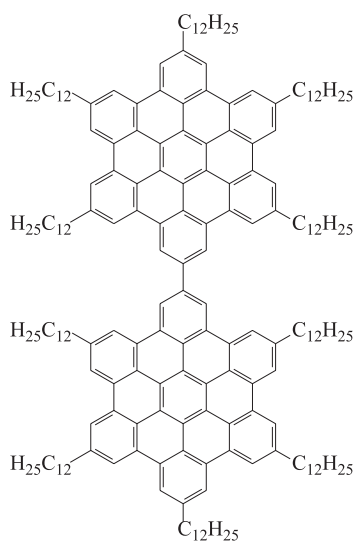


Abbildung 3.16: Chemische Strukturformel des Deca(dodecyl)-C 84.

Da es bisher nicht gelungen ist, die sechszählige Symmetrie der einzelnen HBC-Scheibe aufzulösen, konnte auch die Frage nach ihrer Ausrichtung auf dem Graphitgitter nicht geklärt werden. Strukturminimierungen und molekulardynamische Simulationen (Abschnitte 3.2.2 und 3.3.5) haben Hinweise dahingehend geliefert, daß sich die Aromaten wahrscheinlich in einer A–B–A-Stapelweise auf dem Graphit anordnen. Mit dem Deca(dodecyl)-C 84 sollte nun der experimentelle Beweis dafür erbracht werden, da durch das erweiterte aromatische Molekülgerüst eine für das STM-Experiment klar aufzulösende Anisotropie in der Molekülgeometrie gegeben ist.

Die lange Molekülachse des Aromaten des Deca(dodecyl)-C 84 entspricht—in Ana-

¹⁸Aufgrund der Analogie zum Biphenyl-Molekül, in dem zwei Benzolringe per Einfachbindung miteinander verbunden sind, bietet sich für den aromatischen Bereich des Deca(dodecyl)-C 84 auch der Trivialname *Superbiphenyl* an.

logie zum Graphitsubstrat—einer $\sqrt{3}$ -Achse. Folglich sollte bei der Ausrichtung des Aromaten auf Graphit zwischen seiner Längsachse und einer Zickzack-Achse des Substrats ein Winkel von 30° eingenommen werden, wie es schematisch in Abbildung 3.17 dargestellt ist.

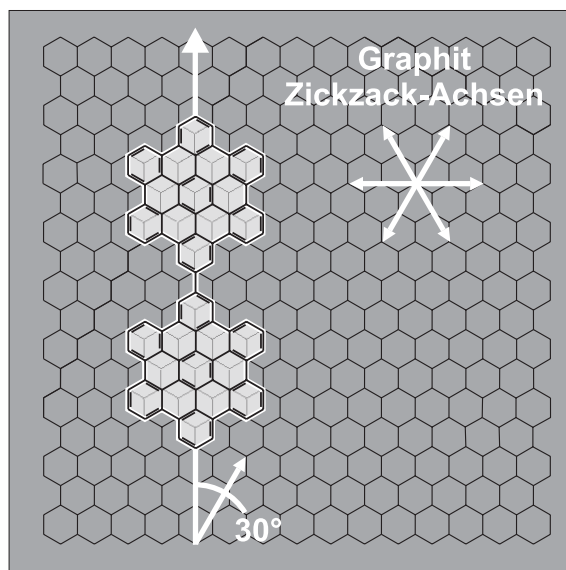


Abbildung 3.17: Schematische Darstellung der Orientierung des flach auf dem Graphitgitter adsorbierten Deca(dodecyl)-C 84 (Alkylseitenketten sind nicht eingezeichnet). Die Aromaten nehmen bezüglich der Substratunterlage Positionen entsprechend der A-B-A-Stapelweise ein. Für das Graphitsubstrat ist nur die oberste Gitterebene B angegeben. Die lange Molekülachse bildet einen 30° -Winkel zu einer Zickzack-Achse des Graphits.

3.4.2 Beschreibung der molekularen Ordnung

Elementarzelle

Die Abbildung 3.18 zeigt ein STM-Bild des selbstaggregierten Deca(dodecyl)-C 84-Systems [72]. Die Moleküle sind in einer einfachen Reihenstruktur angeordnet. Die Elementarzelle des Molekülgitters ist schiefwinklig und enthält ein Molekül. Die lange Elementarzellendiagonale fällt nahezu mit einer Graphitachse zusammen. Eine Zusammenfassung der Packungsparameter ist in der Bildunterschrift von Abbildung 3.18 gegeben.

Die erreichte Auflösung erlaubt eine klare Identifikation der zwei aromatischen HBC-Einheiten pro Molekül und die Festlegung der Molekülachse. Damit ist die Möglichkeit gegeben, die Orientierung des Aromaten bezüglich Graphit zweifelsfrei zu klären.

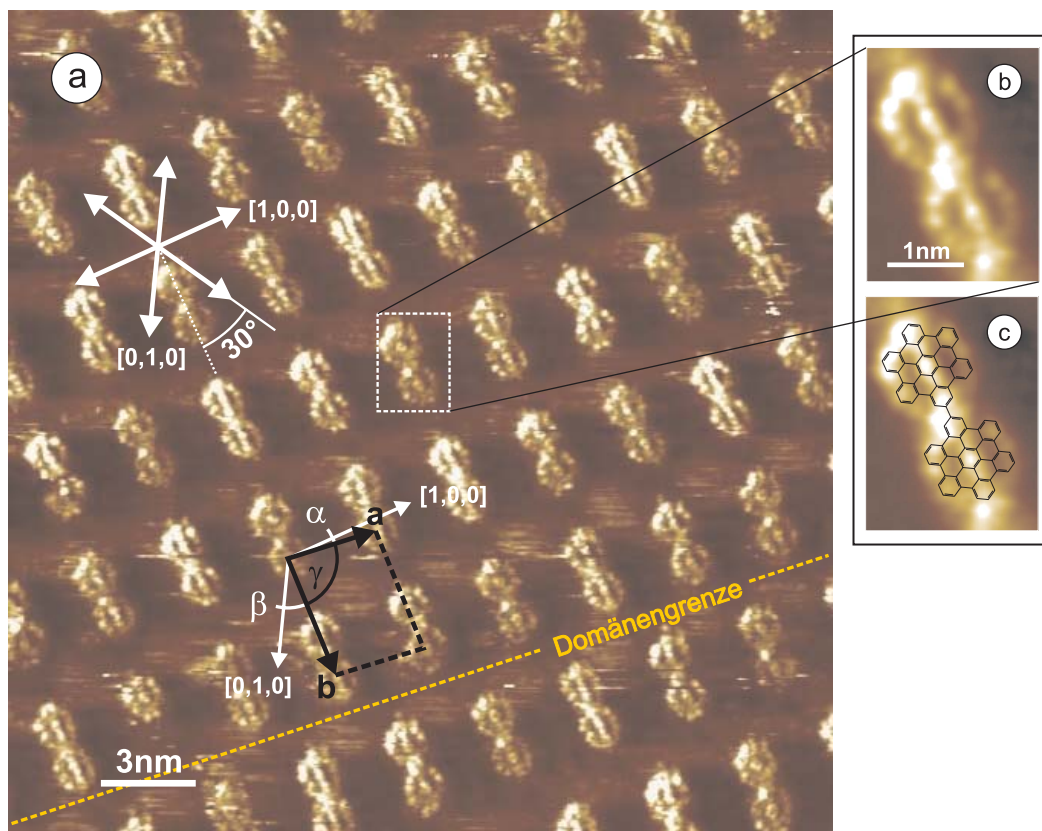


Abbildung 3.18: a) STM-Strombild des selbstaggregierten Deca(dodecyl)-C 84. Der Bereich unterhalb der markierten Domänengrenze ist durch eine veränderte Anordnung der Molekülreihen gekennzeichnet (zweiter Polytyp). Die Strukturparameter der eingezeichneten Elementarzelle: $|\vec{a}| = (2,92 \pm 0,07) \text{ nm}$, $|\vec{b}| = (3,97 \pm 0,07) \text{ nm}$, Winkel: $\alpha = 6,5^\circ \pm 2^\circ$, $\beta = 28,5^\circ \pm 2^\circ$, $\gamma = 85,0^\circ \pm 2^\circ$, Fläche: $A = (11,55 \pm 0,35) \text{ nm}^2$; STM-Abbildungsparameter: $U_{\text{Probe}} = -1,14 \text{ V}$, $I_{\text{Soll}} = 0,07 \text{ nA}$, $v_{\text{Raster}} = 976 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$, ursprünglicher Rasterbereich $(30 \times 30) \text{ nm}^2$. b) und c) Vergrößerter Ausschnitt des aromatischen Bereichs. Das submolekulare Muster ist eine Mittelung über alle in (a) vorhandenen aromatischen Bereiche. Es wurde mittels der digitalen Bildverarbeitung erzeugt (Korrelation des in (a) eingerahmten Bereichs mit dem Gesamtbild und Mittelung). Die gemittelte Darstellung wurde gewählt, da die über den Aromaten aufgelösten Muster geringfügige Unterschiede aufweisen. Die in (c) darübergelegte chemische Strukturformel verdeutlicht die Beziehung zwischen molekularer Struktur und STM-Kontrast.

Die Abbildung verdeutlicht, daß sich die Moleküle mit ihrer langen Achse in einem 30° -Winkel zu den Zickzack-Achsen des Graphits ausrichten, wie es bereits in der schematischen Darstellung in Abbildung 3.17 vorgeschlagen wurde. Es ist zu betonen, daß hiermit lediglich die Orientierung des Aromaten nachgewiesen wurde. Der experimentelle Beweis für das Vorliegen der A-B-A-Stapelordnung ist damit nicht erbracht.

Packungsdichte

Der Flächenbedarf eines Deca(dodecyl)-C 84-Moleküls ergibt sich zu $10,56 \text{ nm}^2$. Der experimentell bestimmte Wert für den Flächeninhalt der Elementarzelle beträgt $(11,55 \pm 0,35) \text{ nm}^2$. Die zur Verfügung stehende Fläche ist damit um $1,01 \text{ nm}^2$ größer als notwendig. In Analogie zum Hexa(dodecyl)-HBC, für welches eine ähnliche Diskrepanz festgestellt wurde, ist anzunehmen, daß die Freiräume vollständig über dynamisch stattfindende Konformationsänderungen der Dodecylketten ausgefüllt werden.

3.4.3 Helligkeitsmodulation

Wie der STM-Aufnahme in Abbildung 3.18 zu entnehmen ist, unterscheiden sich die abgebildeten Aromaten geringfügig hinsichtlich ihrer Helligkeit. Die Helligkeitsunterschiede sind zeitlich konstant und unabhängig von der Richtung der Probenrasterung. Eine Regelmäßigkeit der beobachteten Helligkeitsschwankung läßt sich nicht erkennen. Unterschiedlich rotierte Orientierungen der Aromaten sollten als möglicher Grund für die offensichtlich vorhandene elektronische Nichtäquivalenz auszuschließen sein. Die Ursache für den Kontrastunterschied könnte daher in lateral versetzten Positionen einzelner Aromaten liegen, die vom idealen Adsorptionsort abweichen. Da ein solcher Versatz bei einem Ångström und weniger liegen kann, ist es aufgrund der zu berücksichtigenden Fehlerintervalle kaum möglich, hierfür einen eindeutigen experimentellen Nachweis zu führen (siehe auch die im Abschnitt 3.6.3 geführte Diskussion zur Helligkeitsmodulation beim Octa(dodecyl)-C 60). Erschwerend kommt hinzu, daß bei nichtperiodischen Strukturen, deren Vorliegen hier in Betracht gezogen werden muß, die Bestimmung von Abständen und Winkeln nicht über die Fouriertransformation vorgenommen werden kann. Diese Größen müßten im STM-Bild direkt ausgemessen werden, die erforderliche Genauigkeit ist auf diese Weise nicht zu erzielen.

Die hier beobachtete Intensitätsmodulation stellt demnach die Modellvorstellung vom geordneten und identischen Einrasten aller Aromaten auf dem Graphitgitter in Frage. Offenbar gibt es keine periodische Übereinstimmung zwischen den Gitterpunkten des Molekülkristalls und den Gitterpunkten des Substrats. In diesem Fall sind beide Gitter inkommensurabel. Für die bislang vorgestellten Systeme gab es keine Hinweise auf Inkommensurabilitäten—die Annahme kommensurabler Strukturen erschien gerechtfertigt, worauf sich die Herleitung theoretischer Packungsparameter begründete (Abschnitte 3.2.4 und 3.3.5).

3.4.4 Zweiter Polytyp

Zusätzlich zu der bereits beschriebenen Ordnungsstruktur konnte ein koexistierender Bereich einer zweiten Kristallmodifikation (Polytyp) beobachtet werden. Ausgehend von der soeben beschriebenen Molekülpackung läßt sich die zweite Kristallmodifikation über ein Verschieben kompletter Molekülreihen entlang des Vektors \vec{a} herleiten. Der senkrechte Abstand zwischen den Reihen bleibt dabei konstant. Demnach bleibt auch die pro Molekül besetzte Fläche unverändert. In Abbildung 3.18 a ist eine Domänengrenze markiert, die die zwei Ordnungsstrukturen voneinander abgrenzt.

Es konnte festgestellt werden, daß der Betrag der Verschiebung zwischen den einzelnen Reihen nicht einheitlich ist. Demzufolge liegt kein ideal periodisches, zweidimensionales Molekülgitter vor. Im Prinzip kann der hier vorliegende Ordnungszustand durch ein eindimensionales Molekülgitter beschrieben werden, das durch den Gittervektor \vec{a} und die Ausrichtung des Moleküls definiert ist. Jede Molekülreihe stellt somit einen eigenständigen, eindimensionalen Kristall und damit jeweils eine Kristalldomäne dar. Die Ausrichtung aller Domänen ist identisch.

Aus den unterschiedlich realisierten Verschiebungsbeträgen zwischen den Molekülreihen ergibt sich ein Anhaltspunkt hinsichtlich der Orientierung der nichtaufgelösten Alkylketten. Es ist anzunehmen, daß der unterschiedliche Versatz durch eine fehlende Verzahnung der Seitenketten zwischen benachbarten Reihen hervorgerufen wird. Demzufolge sollte die bevorzugte Ausrichtung aller Seitenketten längs des Vektors \vec{a} sein. Die Lücke zwischen den Aromaten in Richtung \vec{a} beträgt etwa 1,7 nm. Dieser Wert ist in sehr guter Übereinstimmung mit der Länge einer Dodecylkette und untermauert den gegebenen Strukturvorschlag. Im Gegensatz hierzu wird eine solche einseitige Ausrichtung innerhalb des Alkylbereichs für die zuvor behandelten HBC-Systeme ausgeschlossen. Die Simulationsergebnisse für das Hexa(dodecyl)-HBC unterstützen diese Sichtweise. Die in Abbildung 3.14 wiedergegebene Ordnungsstruktur läßt eine Verzahnung der Seitenketten erkennen, die ein Verschieben von Molekülreihen verhindert.

Die auf eine Dimension beschränkte Packungsbeschreibung eröffnet neue Möglichkeiten zur Interpretation der zunächst als nichtperiodisch bezeichneten Helligkeitsmodulation bei beiden Polytypen. Es besteht die Vermutung, daß diese Modulation in Richtung des Elementarzellenvektors \vec{a} periodisch ist. Demnach werden jeweils identische Substratpositionen erst nach mehreren Gitterlängen $|\vec{a}|$ wieder besetzt. Der in Abbildung 3.18 a gezeigten STM-Aufnahme zufolge könnte dies beispielsweise nach der dritten Periode der Fall sein¹⁹. Solche Art Schwebungen aufgrund von Fehlanpassungen wurden auch für funktionalisierte Alkane beschrieben [54, 69].

¹⁹Genau genommen müßte dann diese Information bei der Definition des Molekülgittervektors \vec{a} Berücksichtigung finden, da die Periodizitäten von Substrat- und Adsorbatgitter nicht unabhängig voneinander wären.

Wegen der unzureichenden Größe der für die Auswertung zur Verfügung stehenden Bildausschnitte gibt es für das Deca(dodecyl)-C 84-System jedoch keine gesicherten Informationen bezüglich dieses Phänomens. Möglicherweise ließe sich für den zuerst beschriebenen Polytypen bei größeren Bildausschnitten auch eine periodische Modulation in der zweiten Dimension erkennen.

Für das hier vorgeschlagene Szenario der eindimensional vorhandenen Kommensurabilität ist anzunehmen, daß die molekulare Packungsdichte entlang des Vektors \vec{a} einen vergleichsweise großen, möglicherweise maximalen Wert erreicht. Aufgrund nicht verfügbarer Freiräume zwischen den Molekülen wären die Aromaten gezwungen, auch weniger günstige Zwischengitterplätze des Substrats zu besetzen. Dies verursacht eine elektronische Nichtäquivalenz zwischen den adsorbierten Aromaten, die letztendlich zu der beobachteten Helligkeitsmodulation im STM-Kontrast führt. Demgegenüber könnte die Packungsdichte zwischen den Molekülen entlang \vec{b} weniger dicht sein.

3.4.5 Submolekular aufgelöste Muster über den Aromaten

Im Bereich der aromatischen Scheiben (Abbildung 3.18) sind lokal Strukturen aufgelöst, die auf erhöhte Tunnelraten zurückzuführen sind. Es ergeben sich charakteristische, zeitlich stabile Muster, deren Intensität zwischen den Aromaten geringfügig variiert. Die unterschiedliche Intensität wurde bereits als Helligkeitsmodulation diskutiert. Eine unterschiedliche Intensität wird jedoch zum Teil auch zwischen den beiden aromatischen Bereichen innerhalb eines Moleküls beobachtet.

Die aufgelösten Strukturen sind typischerweise durch einen hellen, kreisrunden Fleck im Zentrum einer jeden HBC-Scheibe gekennzeichnet. Dieser ist ringförmig umgeben von weiteren Punkten ähnlicher Helligkeit und Größe (Punktmuster), wobei zwischen dem zentralen Punkt und der peripheren Struktur ein Gebiet deutlich geringeren Tunnelstroms liegt. Der Abstand zwischen benachbarten zentralen Punkten beträgt etwa 1,3 nm. Dies entspricht dem Abstand der aromatischen Zentren in einem Deca(dodecyl)-C 84-Molekül. Die ringförmig periphere Struktur besitzt einen Durchmesser von etwa 1 nm.

Hinsichtlich des Erscheinungsbildes der submolekular aufgelösten Muster gibt es geringfügige Unterschiede zwischen den einzelnen Aromaten. Darüber hinaus ist zu erkennen, daß sich bestimmte Charakteristika in definierter Weise wiederholen (siehe Abbildung 3.19). Dieses Phänomen ist möglicherweise auf die vorgeschlagenen nichtäquivalenten Adsorptionspositionen der Aromaten zurückzuführen, die in Richtung \vec{a} periodisch wiederkehren. Aus dieser Beobachtung läßt sich schlußfolgern, daß die aufgelösten Muster nicht allein molekularen Ursprungs sind sondern sich aus einer Faltung der elektronischen Eigenschaften des Adsorbats und des Substrats ergeben.

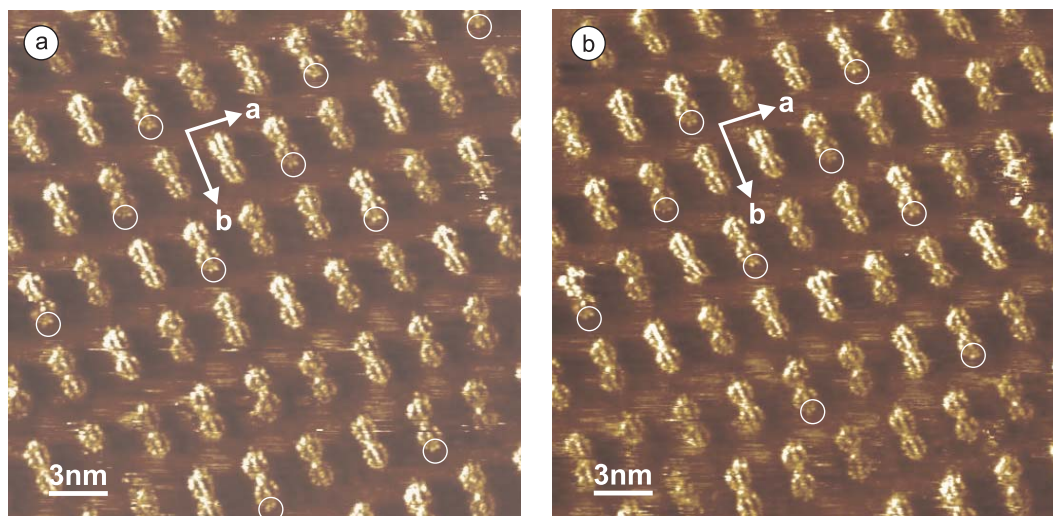


Abbildung 3.19: Die in (a) und (b) gezeigten STM-Strombilder des selbstaggregierten Deca(dodecyl)-C 84 belegen die zeitliche Stabilität der Helligkeitsmodulation und der submolekular aufgelösten Muster im Bereich der Aromaten. (a) ist identisch mit der in Abbildung 3.18 gezeigten STM-Aufnahme, (b) wurde eine Minute später mit unveränderten Abbildungsparametern aufgezeichnet. Die Markierungen in (a) und (b) weisen auf ein charakteristisches Merkmal einiger Aromaten hin (zwei deutlich ausgeprägte, helle Punkte), das sich nach jeweils drei Perioden in Richtung des Elementarzellenvektors \vec{a} wiederholt.

Während eine Korrespondenz der zentralen Helligkeitsmaxima mit den mittleren benzoiden Subeinheiten jeweils einer HBC-Scheibe aufgezeigt werden konnte, ist eine Übereinstimmung der ringförmig angeordneten Punkte mit den sechs peripheren Benzolringen im Prinzip nicht gegeben. Zum einen läßt sich die Anzahl dieser Maxima nicht genau quantifizieren, zum anderen ist eine exakte Lokalisierung der Orte maximalen Stroms nicht möglich bzw. variieren diese von Aromat zu Aromat. In Abbildung 3.18 c ist ein gemittelttes Bild des Aromaten gezeigt, in dem zu erkennen ist, daß sich die Positionen maximalen Stroms auch *außerhalb* des aromatischen Bereichs²⁰ befinden. Ein entgegen den Erwartungen zu großes Erscheinungsbild der aromatischen Scheiben in der Wiedergabe durch das STM wurde bereits für das Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC und die hexaalkylsubstituierten HBC-Systeme dokumentiert. Eine tiefergehende Behandlung der zusätzlichen Muster innerhalb der aromatischen Bereiche erfolgt für ausgewählte PAHs in Kapitel 5.

²⁰im Sinne der angegebenen chemischen Strukturformel

3.4.6 Strukturminimierung

Da der isolierte Aromat des Deca(dodecyl)-C 84-Moleküls weit von einer planaren Geometrie entfernt ist, steht diese Struktureigenschaft zunächst nicht im Einklang mit dem in Abbildung 3.17 entworfenen Bild eines flach adsorbierten Aromaten. Die rastertunnelmikroskopisch aufgelösten submolekularen Muster im aromatischen Bereich erscheinen zwar symmetrisch gegenüber der langen Molekülachse, dies kann jedoch lediglich als ein Indiz für eine planare Adsorption des gesamten Aromaten gewertet werden. Um mehr Einsicht zu erhalten, wurden für verschiedene Randbedingungen Strukturminimierungen des Moleküls durchgeführt (Vakuum, Restriktion des Torsionswinkels zwischen beiden HBC-Scheiben, adsorbierter Zustand). Die molekularen Geometrien sind in Abbildung 3.20 zusammengefaßt.

Die minimierten Strukturen zeigen, daß die beiden HBC-Scheiben des isolierten Moleküls (Vakuum) gewölbte, sattelähnliche Strukturen darstellen, die in einem Torsionswinkel von etwa 46° zueinander stehen²¹. Die Differenz in der potentiellen Energie zwischen dieser und einer minimierten Geometrie mit einem auf 0° eingeschränkten Torsionswinkel beträgt $5,5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$. Dies indiziert eine eher flache Gestalt der Potentialhyperfläche²². Zum Vergleich dazu sind die zwei Benzolringe des Biphenyls um 36° zueinander rotiert, und die minimierte Molekülgeometrie unter der Restriktion eines 0° -Torsionswinkels ist um $1,6 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ höher in Energie.

Im adsorbierten Fall hingegen sind die aromatischen Bereiche des Deca(dodecyl)-C 84 nahezu vollkommen flach. Die Länge des Aromaten entlang der langen Molekülachse ist im Vergleich zum isolierten Molekül unverändert. Die Absenkung der potentiellen Energie relativ zum globalen Minimum des isolierten Moleküls beträgt $\sim 120 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$. Dies ist um eine Größenordnung mehr als der energetische Unterschied zwischen der 0° - und 46° -Konformation.

Vom Hexa(dodecyl)-HBC ist bekannt (Abschnitt 3.3.5), daß die Adsorptionsenergie pro Seitenkette etwa $20 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ beträgt. Unter Berücksichtigung der Alkylketten beim Deca(dodecyl)-C 84 ergibt sich für die Energiebilanz eine weitere Absenkung der potentiellen Energie um $\sim 200 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, womit der Adsorptionsbeitrag des aromatischen Bereichs übertroffen wird. Wie beim Hexa(dodecyl)-HBC kann aus dieser Information jedoch nicht geschlossen werden, daß der aliphatische Molekülanteil die Anordnung auf dem Graphitsubstrat dominiert, da bei der Minimierung entropische Effekte nicht mit einbezogen werden.

²¹Durch die Wölbung der HBC-Scheiben beschreibt der angegebene Winkel nicht die Torsion zwischen zwei planaren, aromatischen Ebenen. Im vorliegenden Fall ist der Torsionswinkel über die folgenden vier Atome definiert: die zwei Kohlenstoffe, die die Einfachbindung zwischen den beiden HBC-Scheiben bilden, und jeweils ein der nächstgelegenen Kohlenstoffe zu beiden Seiten der Einfachbindung. Für eine ideal planare Struktur wäre der Torsionswinkel 0° .

²²Zum Vergleich: $k_B T N_A = 10,4 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ für $T = 298 \text{ K}$.

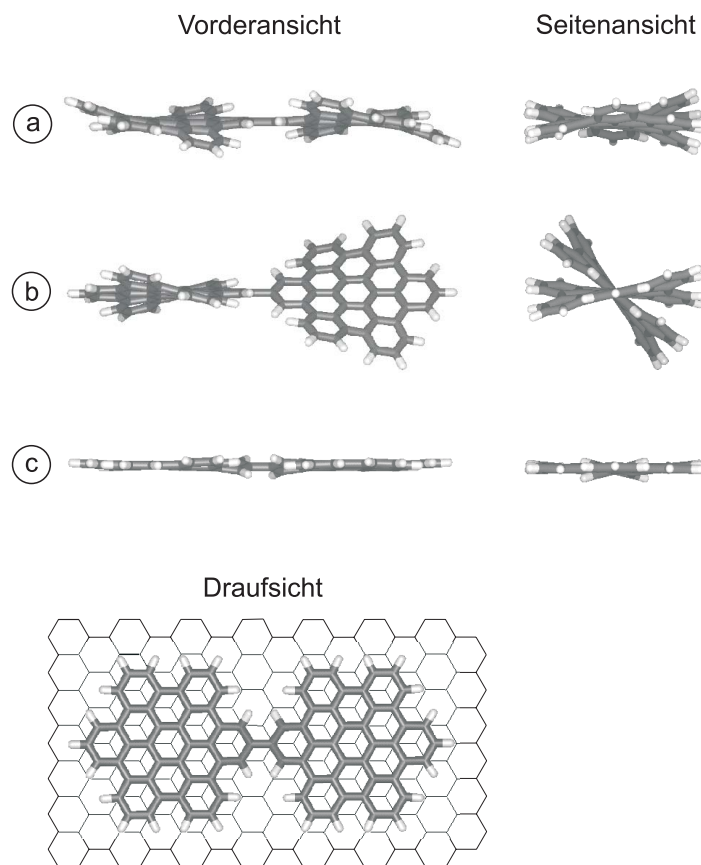


Abbildung 3.20: Ergebnisse der Strukturminimierungen in verschiedenen Ansichten. Die Seitenketten wurden bei den Berechnungen nicht mit einbezogen. a) Struktur des Aromaten im Vakuum bei Einschränkung des Torsionswinkels zwischen beiden HBC-Scheiben auf 0° , b) globales Energieminimum des isolierten Moleküls, c) Aromat auf Graphit in der plausiblen A–B–A-Stapelweise. Eine andere Anordnungsweise bezüglich Graphit konnte mittels der Strukturminimierung nicht identifiziert werden.

Obwohl der überwiegende Teil des Aromaten flach auf dem Graphit liegt, beträgt der oben definierte Torsionswinkel noch immer $\sim 27^\circ$ und die angrenzenden Atome, insbesondere die Wasserstoffatome, stehen aus der Ebene heraus. Weiterhin haben die Strukturminimierungen gezeigt, daß die aromatischen Bereiche wie Graphit orientiert sind und in einer versetzten Anordnung zur obersten Graphitgitterebene entsprechend einer A–B–A-Packungsweise adsorbiert sind. Unabhängig von der Startstruktur konnte kein weiteres Strukturminimum—beispielsweise eine rotierte Variante—identifiziert werden. Die gute Übereinstimmung zwischen den theoretischen und experimentellen Ergebnissen berechtigt zu der verallgemeinernden Aus-

sage, daß die kraftfeldbasierten Strukturminimierungen ein angemessenes Hilfsmittel zur Beschreibung der hier untersuchten Systeme darstellen.

3.4.7 Zusammenfassung

Die vorliegenden experimentellen und auch theoretischen Ergebnisse haben in eindeutiger Weise gezeigt, daß die HBC-Scheiben in idealer Weise wie der darunter liegende Graphit orientiert sind. Demzufolge sollte dies die allgemein bevorzugte Orientierung der HBC-Aromaten darstellen. Während die STM-Daten keine Anhaltspunkte hinsichtlich der Stapelweise der Aromaten liefern, zeigen die Strukturminimierungen eine A–B–A-Packungsordnung auf.

Die STM-Aufnahmen zeigen zusätzlich aufgelöste Muster (Punktmuster) im Bereich der Aromaten, die auf eine Faltung zwischen den elektronischen Eigenschaften des Adsorbats und des Substrats hindeuten. Die beobachtete Helligkeitsmodulation der Aromaten und die geringfügigen Unterschiede im Erscheinungsbild der Punktmuster werden auf variierende, lateral versetzte Positionen der Aromaten bezüglich des Graphitgitters zurückgeführt—jedoch nicht auf eine veränderte, rotierte Ausrichtung, wie es den molekulardynamischen Simulationen zufolge für das Hexa(dodecyl)-HBC der Fall sein sollte. Demzufolge scheint innerhalb der Molekülpackung eine A–B–A-Stapelweise nicht generell durchgesetzt zu sein (fehladsorbierte Aromaten). Aufgrund der beobachteten Unterschiede zwischen den Aromaten gibt es erstmals Anhaltspunkte für eine inkommensurable Molekülpackung.

Hinsichtlich der Ordnungsstruktur innerhalb des Alkylbereichs ist anzunehmen, daß eine Verzahnung der Seitenketten von benachbarten Molekülen vorrangig nur entlang eines Molekülgittervektors realisiert ist, während eine solche Anordnungsweise in anderen Richtungen nicht vorliegt bzw. weniger ausgeprägt ist. Dies würde in der Packungsstruktur des zweiten Polytypen die Vielfalt der möglichen Verschiebeträge zwischen benachbarten Molekülreihen erklären. In diesem Zusammenhang wurde auch die Beschreibung eines eindimensionalen Molekülgitters gewählt, wobei alle eindimensionalen Molekülkristalle die gleiche Orientierung aufweisen. Desweiteren wurde die Möglichkeit formuliert, daß innerhalb dieses eindimensionalen Kristalls eine periodische Fehlanpassung der Aromaten an das Graphitgitter existiert und somit Kommensurabilität vorliegt.

3.5 Deca(dodecyl)-C 82

3.5.1 Vorstellung des Systems

Die chemische Strukturformel des Deca(dodecyl)-C 82 ist in Abbildung 3.21 gegeben. Die molekulare Struktur des aromatischen Grundgerüsts besteht aus zwei HBC-Einheiten, die über Benzolringe direkt miteinander verknüpft sind, wobei die zwei Kohlenstoffatome der Verknüpfungsstelle zu beiden HBC-Einheiten gehören. Die Anzahl der aromatischen Kohlenstoffatome pro Molekül beträgt damit 82. An der Peripherie des Aromaten befinden sich zehn Dodecylketten.

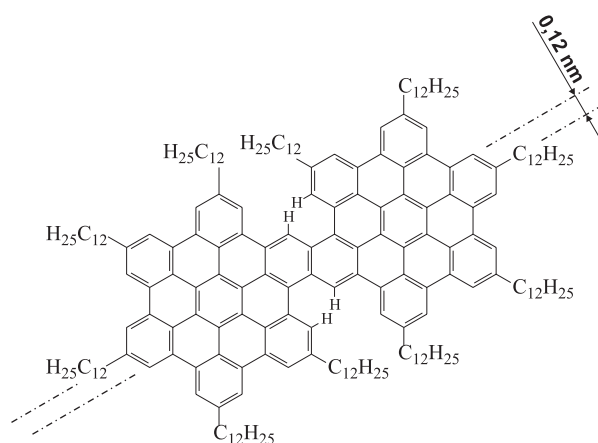


Abbildung 3.21: Chemische Strukturformel des Deca(dodecyl)-C 82.

Die Verknüpfungsweise der HBC-Scheiben hat folgende Konsequenz hinsichtlich der Molekülsymmetrie: Die Längsachse des Moleküls fällt nicht mehr direkt mit einer $\sqrt{3}$ -Achse zusammen, wie es beim Deca(dodecyl)-C 84 (Abschnitt 3.4.1) der Fall war. Es ergibt sich statt dessen ein Winkel von $3,5^\circ$. Mit anderen Worten: Entlang der entsprechenden molekularen $\sqrt{3}$ -Achse liegt die zweite HBC-Scheibe um $\sim 0,12$ nm versetzt²³.

Durch den verlängerten aromatischen Bereich ist erneut eine deutliche Anisotropie in der Symmetrie des Moleküls gegeben, die sich im STM-Kontrast klar identifizieren lassen sollte.

²³Die korrespondierende Länge im Graphitgitter ist 0,123 nm. Es handelt sich um den halben Betrag des Graphiteinheitsvektors.

3.5.2 Beschreibung der molekularen Ordnung

Elementarzelle

Ein STM-Strombild des selbstaggregierten Deca(dodecyl)-C 82-Systems ist in Abbildung 3.22 gegeben. Die Packungsparameter sind in der Bildunterschrift zusammengestellt. Wie beim Deca(dodecyl)-C 84 (Abschnitt 3.4.2) erlaubt die erzielte Auflösung auch hier eine Identifikation der zwei aromatischen HBC-Einheiten pro Molekül. Der Kontrast reicht allerdings nicht aus, die Längsachse des Aromaten eindeutig zu ermitteln und damit die Orientierung des Moleküls gegenüber dem Graphitgitter zweifelsfrei zu bestimmen. Ferner geht aus dem STM-Bild nicht klar hervor, zu welcher Seite jeweils die zweite HBC-Einheit gegenüber der ersten versetzt liegt und ob möglicherweise ein periodischer Seitenwechsel entlang der Molekülreihen realisiert ist. Bei der Festlegung der Elementarzelle wurde davon ausgegangen, daß ein solcher Wechsel nicht stattfindet. Die Angabe der chemischen Strukturformel des Aromaten in Abbildung 3.22 b erfolgte unter der Annahme der plausiblen Molekülausrichtung bezüglich des Graphitsubstrats. In der so gewählten Anordnungsweise wird eine gute

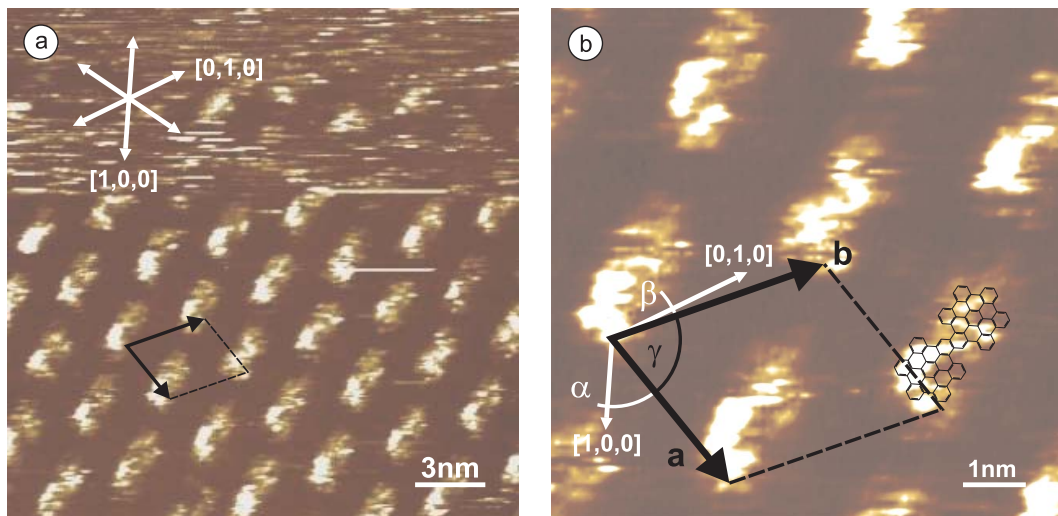


Abbildung 3.22: a) STM-Strombild des selbstaggregierten Deca(dodecyl)-C 82 mit Elementarzelle (schwarz) und Angabe der Graphitachsenorientierung (weiß). b) Vergrößerter Ausschnitt von (a): Zur Verdeutlichung des Größenverhältnisses zwischen dem aromatischen Molekülgerüst und dem Erscheinen des Aromaten im STM-Bild ist exemplarisch die chemische Strukturformel angegeben. Hierzu wurde angenommen, daß die Ausrichtung des adsorbierten Moleküls mit der Orientierung des darunterliegenden Graphitgitters übereinstimmt. Die Parameter der spezifizierten Elementarzelle sind: $|\vec{a}| = (2,9 \pm 0,3) \text{ nm}$, $|\vec{b}| = (3,4 \pm 0,1) \text{ nm}$, Winkel: $\alpha = 43^\circ \pm 5^\circ$, $\beta = 7^\circ \pm 5^\circ$, $\gamma = 70^\circ \pm 5^\circ$, Fläche: $A = (9,3 \pm 1,0) \text{ nm}^2$; STM-Abbildungsparameter: $U_{\text{Probe}} = -1,24 \text{ V}$, $I_{\text{Soll}} = 0,10 \text{ nA}$, $v_{\text{Raster}} = 6836 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$, ursprünglicher Rasterbereich $(35 \times 35) \text{ nm}^2$.

Übereinstimmung zwischen dem STM-Kontrast und der Strukturformel des Aromaten erzielt.

Aufgrund der durch Rauschen beeinträchtigten Bildauflösung sind keine Aussagen darüber möglich, in welcher Beziehung die Gitterpunkte des zweidimensionalen Molekülkristalls zu den des darunterliegenden Graphitsubstrats stehen. Die beim Deca(dodecyl)-C 84 beobachtete Helligkeitsmodulation und das unterschiedliche Erscheinungsbild der zusätzlich aufgelösten Punktmuster über den aromatischen Bereichen (Abschnitte 3.4.3 und 3.4.5) wurden beispielsweise als Hinweis dafür gewertet, daß dort die Aromaten nicht bzw. erst nach mehreren Perioden identische Positionen gegenüber dem Graphitgitter besetzen.

Packungsdichte

Innerhalb des zweidimensionalen Molekülkristalls steht pro Molekül eine Fläche von $(9,3 \pm 1,0) \text{ nm}^2$ zur Verfügung. Der theoretische Flächenbedarf für ein flach adsorbiertes Molekül ergibt sich zu $10,32 \text{ nm}^2$. Demzufolge handelt es sich bei der abgebildeten Ordnungsstruktur um eine sehr dichte Molekülpackung, bei der vermutlich sogar einzelne Alkylkettensegmente von der Adsorption auf dem Substrat ausgeschlossen sind.

3.5.3 Intramolekularer Kontrast im Bereich der Aromaten

Hinsichtlich des Kontrasts ist zu bemerken, daß die Intensität des Tunnelstroms nicht homogen über dem gesamten Bereich des Aromaten verteilt ist. In der gezeigten STM-Aufnahme (Abbildung 3.22 a) ist zu erkennen, daß jeweils die untere Hälfte (bezüglich der unteren Bildkante) der Aromaten durch eine höhere Tunnelrate gekennzeichnet ist. Dieses Phänomen ist unabhängig von der Richtung der Probenrasterung, es konnte jedoch durch nachfolgende STM-Experimente nicht in dieser Deutlichkeit reproduziert werden. Ungeachtet dessen soll der Helligkeitsunterschied zwischen den beiden Molekülhälften zum Anlaß genommen werden, auf eine strukturelle Besonderheit des molekularen Systems einzugehen, die möglicherweise einen signifikanten Einfluß auf den beobachteten Molekülkontrast hat.

Die Strukturformel in Abbildung 3.21 zeigt explizit vier Wasserstoffatome in unmittelbarer Nachbarschaft der Verknüpfungsstelle beider HBC-Scheiben. Die durchgeführten Strukturminimierungen haben gezeigt, daß aufgrund ihrer gegenseitigen Nähe eine starke sterische Behinderung resultiert, die den aromatischen Bereich im gesamten Umfeld dieser Wasserstoffatome aus der Planarität drängt. Die attraktiv wirkenden Kräfte zwischen Adsorbat und Substrat reichen nicht aus, eine

Planarisierung des Aromaten im Verknüpfungsbereich beider HBC-Einheiten zu bewirken, wie es in nahezu idealer Weise für das Deca(dodecyl)-C 84 geschieht (siehe Abbildung 3.20). Eine veränderte elektronische Kopplung zum Substrat im Bereich des nicht plan liegenden aromatischen Molekülgerüsts ist nicht auszuschließen. Die STM-Aufnahmen liefern diesbezüglich jedoch keine eindeutigen Informationen. Das Abweichen von der Planarität könnte sich aber einschränkend auf die wechselseitige Erkennung zwischen Graphit und Aromat auswirken.

Den Strukturminimierungen zufolge gibt es für den Aromaten mehrere Anordnungsmöglichkeiten auf dem Graphitgitter²⁴, die energetisch annähernd identisch sind. Eine strenge Ausrichtung nach dem Substrat ist offensichtlich nicht zwingend. Daher ist es denkbar, daß die Aromaten innerhalb der Monolage eine geringfügig rotierte Position gegenüber dem Graphitgitter einnehmen. In Abbildung 3.23 ist schematisch wiedergegeben, welche Konsequenz dies für die Adsorptionspositionen der beiden HBC-Scheiben hat. Der hier gezeigte Aromat ist um 5° aus seiner plausiblen Orientierung herausgedreht. Obwohl beide HBC-Scheiben die gleiche Orientierung besitzen, unterscheiden sie sich in ihren Positionen relativ zum Graphitgitter. Die daraus resultierenden unterschiedlichen elektronischen Wechselwirkungen zum Sub-

²⁴Die Rechnungen wurden am Einzelmolekül ohne Einbeziehung der Seitenketten durchgeführt.

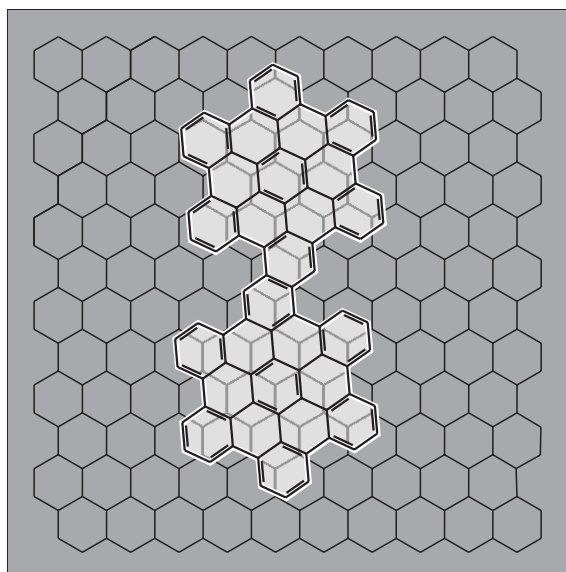


Abbildung 3.23: Schematische Darstellung einer möglichen Adsorptionsposition des Aromaten des Deca(dodecyl)-C 82 auf Graphit. Die Orientierung des Aromaten ist um 5° gegenüber dem Substrat rotiert. Damit ist eine ideale A-B-A-Anordnungsweise nicht mehr gewährleistet. Für den unteren Bereich des Aromaten ist diese Anordnungsweise zwar noch annähernd realisiert, nicht jedoch für den oberen Teil. Diese Tatsache könnte eine Ursache für die unterschiedlichen Tunnelraten innerhalb der Aromaten sein (Abbildung 3.22).

stratgitter könnten sich in signifikant unterschiedlichen Tunnelwahrscheinlichkeiten widerspiegeln. Dies würde den beobachteten intramolekularen Kontrast beim Aromaten erklären. Eine Aussage darüber, welcher Bereich des Aromaten den höheren Tunnelstrom aufweist, ist ohne quantentheoretische Berechnungen jedoch nicht zu formulieren. Es ist aber durchaus denkbar, daß der Bereich des Aromaten, für den annähernd eine A–B–B-Stapelweise realisiert ist, heller abgebildet wird. Obwohl energetisch nicht begünstigt, könnte diese Anordnung zu einer effektiveren Überlappung der π -Systeme des Moleküls und des Graphits führen, die zu einer gesteigerten Tunnelwahrscheinlichkeit führen würde. Ebenso besteht die Möglichkeit, daß die ungünstige π – π -Überlappung zu einer lokalen Anhebung des Molekülgerüsts führt und damit zu einer veränderten Tunnelintensität.

3.5.4 Zusammenfassung

Der STM-Kontrast erlaubt die Identifikation der zwei HBC-Scheiben eines Moleküls. Ferner ist die plausible Ausrichtung des Moleküls entsprechend dem Substratgitter zu erkennen. Aufgrund der vorliegenden experimentellen Ergebnisse ist jedoch eine geringfügig rotierte Position gegenüber dem Substrat nicht auszuschließen. Strukturminimierungen zeigen eine solche Möglichkeit auf. Dies wird vorrangig auf die sterische Behinderung derjenigen Wasserstoffatome zurückgeführt, die sich in unmittelbarer Nachbarschaft der Verknüpfungsstelle der beiden HBC-Einheiten befinden. Diese Wasserstoffatome bewirken, daß der aromatische Bereich in ihrem Umfeld aus der Planarität gedrängt wird. Dies könnte der gegenseitigen Erkennung zwischen Substrat und Adsorbat entgegenwirken. Die Strukturminimierungen belegen die Existenz mehrerer Adsorptionsmöglichkeiten, die energetisch nahezu identisch sind. Wird beispielsweise eine geringfügig rotierte Position des Aromaten gegenüber dem Graphitgitter zugelassen, besteht die Möglichkeit, daß die Adsorptionspositionen der beiden HBC-Einheiten eines Moleküls nicht mehr äquivalent sind. Während für die eine Hälfte des Aromaten noch eine annähernd ideale A–B–A-Stapelweise ermöglicht wird, ist dies für den verbleibenden Teil nicht mehr realisiert. Die damit verbundenen unterschiedlichen elektronischen Kopplungen zum Substrat könnten den intramolekularen Kontrastunterschied des Aromaten erklären.

3.6 Octa(dodecyl)-C 60

3.6.1 Vorstellung des Systems

Das in diesem Abschnitt vorgestellte Octa(dodecyl)-C 60 wurde bereits im Vorfeld zu dieser Arbeit untersucht und in der Literatur beschrieben [73]. Durch das erneute Studium konnten weitere Details zum Ordnungsverhalten und Molekülkontrast aufgedeckt werden, die einen tieferen Einblick in die Gesamtproblematik der molekularen Selbstaggregation und des Kontrasts im STM-Experiment ermöglichen.

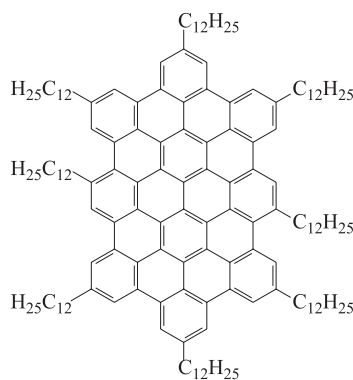


Abbildung 3.24: Chemische Strukturformel des Octa(dodecyl)-C 60.

Die chemische Strukturformel des Octa(dodecyl)-C 60 ist in Abbildung 3.24 gezeigt. Der aromatische Bereich umfaßt 60 konjugierte Kohlenstoffatome und läßt sich strukturell vom HBC-Grundkörper ableiten. Die Erweiterung des aromatischen Gerüsts um weitere 18 Kohlenstoffatome erfolgte in Richtung einer molekularen $\sqrt{3}$ -Achse. Aufgrund dieser Verlängerung war wiederum eine deutliche, für das STM-Experiment aufzulösende Anisotropie der Molekülgeometrie gegeben. Im Gegensatz zum Aromaten des Deca(dodecyl)-C 82 (Abschnitt 3.5.1) stimmt hier die Längsachse wieder mit einer molekularen $\sqrt{3}$ -Achse überein, wie es bereits beim Deca(dodecyl)-C 84 der Fall war (Abschnitt 3.4.1). Während der aromatische Bereich des Octa(dodecyl)-C 60-Moleküls symmetrisch bezüglich seiner Längsachse ist, trifft dies für das Gesamtmolekül aufgrund des peripheren Substitutionsmusters nicht mehr zu. Hier befinden sich acht Dodecylketten, die die Spiegelsymmetrie des Aromaten aufheben.

3.6.2 Beschreibung der molekularen Ordnung

Elementarzelle

Die Abbildung 3.25 zeigt zwei unterschiedlich skalierte Ausschnitte von STM-Aufnahmen des selbstaggregierten Octa(dodecyl)-C 60-Systems. Auf dem linken Bild, das einen größeren Bereich der Molekülanordnung wiedergibt, ist ein periodischer hell/dunkel-Wechsel der Aromaten sichtbar. Der rechts gezeigte Bildausschnitt, in dem die anisotrope Gestalt der aromatischen Bereiche klarer zu erkennen ist, dokumentiert die räumliche Assoziation der Aromaten zu Dimeren (Dimer-Reihenstruktur). Weiterhin weisen die aromatischen Bereiche einen intramolekularen Kontrast auf. Über nahezu allen Orten höheren Tunnelstroms lassen sich jeweils drei parallel zueinander liegende Streifen identifizieren (siehe Pfeilmarkierung in Abbildung 3.25 b).

Unter der Annahme, daß die beobachteten Streifen in *direkter* Weise molekularen Ursprungs sind und längs der aromatischen Kohlenstoffgerüste verlaufen, wurde die

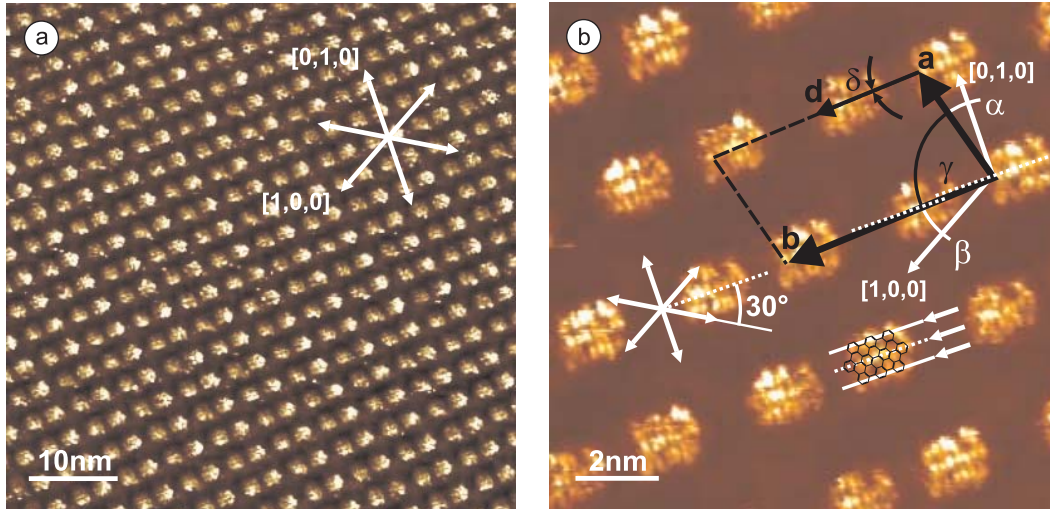


Abbildung 3.25: STM-Strombilder des selbstaggregierten Octa(dodecyl)-C 60-Systems. a) Adsorbatschicht mit Helligkeitsmodulation der Aromaten. b) Moleküllage mit Elementarzelle (schwarz) und Angabe der Graphitachsenorientierung (weiß). Die bevorzugte Ausrichtung der molekularen Längsachsen (weiße Punktlinien) in einem Winkel von 30° zu den Substratachsen ist zu erkennen. Die chemische Strukturformel wurde entsprechend dem Graphitgitter ausgerichtet. Die Packungsparameter sind: $|\vec{a}| = (3,11 \pm 0,05) \text{ nm}$, $|\vec{b}| = (5,61 \pm 0,10) \text{ nm}$, $|\vec{d}| = (2,7 \pm 0,3) \text{ nm}$, Winkel: $\alpha = 16^\circ \pm 2^\circ$, $\beta = 27^\circ \pm 2^\circ$, $\gamma = 77^\circ \pm 2^\circ$, $\delta = 0^\circ$, Fläche: $A = (17,03 \pm 0,34) \text{ nm}^2$; STM-Abbildungsparameter (a/b): $U_{\text{Probe}} = -0,92 / -0,83 \text{ V}$, $I_{\text{Soll}} = 0,07 / 0,05 \text{ nA}$, $v_{\text{Raster}} = 976 / 976 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$, ursprünglicher Rasterbereich $(100 \times 100) / (25 \times 25) \text{ nm}^2$.

Ausrichtung der Aromaten gegenüber dem Substrat bestimmt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ist die Aussage zulässig, daß die polyzyklischen Strukturen der Aromaten und des Graphits die gleiche Orientierung aufweisen. Damit folgen die molekularen Längsachsen den $\sqrt{3}$ -Achsen des Substrats. Wie am Beispiel des Deca(dodecyl)-C 84 im Abschnitt 3.4.1 beschrieben wurde (siehe Abbildung 3.17), äußert sich dies in einem Winkel von 30° zwischen den Molekülachsen und den Zickzack-Achsen des Substratgitters. Die in Abbildung 3.25 b markierten Molekülachsen (weiße Punktlinien) wurden entsprechend dem Verlauf der $\sqrt{3}$ -Achsen des Graphitgitters ausgerichtet. Der intramolekulare Kontrast und der periodische hell/dunkel-Wechsel der Aromaten werden separat in den folgenden Unterabschnitten betrachtet.

Zur Beschreibung der Dimer-Reihenstruktur wurden—wie auch für die hexaalkylsubstituierten HBC-Systeme (Abschnitt 3.3.2)—die Parameter \vec{d} und δ definiert (siehe Abbildung 3.25 b). Die Bestimmung ihrer Zahlenwerte erfolgte wieder direkt in den STM-Bildern und nicht per Fouriertransformation. Die zu Dimeren assoziierten Aromaten liegen entlang des Vektors \vec{b} , womit sich zwischen diesem und dem Vektor \vec{d} ein Winkel von 0° ergibt. Bezüglich des Vektors \vec{d} bilden die Längsachsen der Aromaten einen Winkel von $3^\circ \pm 2^\circ$. Zusammenfassend sind die Strukturparameter der molekularen Packung in der Bildunterschrift gegeben.

Während die Ausrichtung der Aromaten des selbstaggregierten Deca(dodecyl)-C 84-Systems entlang der $\sqrt{3}$ -Achsen des Graphitgitters zweifelsfrei geklärt werden konnte, müssen beim Octa(dodecyl)-C 60 geringfügige Abweichungen hiervon zugelassen werden. Die Orientierung der Streifen scheint nicht in allen Fällen exakt mit der $\sqrt{3}$ -Richtung des Substrats übereinzustimmen.

Packungsdichte

Die Fläche der Elementarzelle, die zwei Moleküle enthält, wurde zu $(17,03 \pm 0,34) \text{ nm}^2$ bestimmt. Damit entfallen auf ein Molekül der Adsorbatschicht $(8,52 \pm 0,17) \text{ nm}^2$. Der theoretische Flächenbedarf für ein Molekül beträgt $8,01 \text{ nm}^2$. Die Fläche pro Zelle ist demnach groß genug, zwei Moleküle vollständig aufzunehmen. Aus diesem Grund sollten beide Aromaten des Dimer-Paares flach auf dem Substrat adsorbiert sein. Ferner ist davon auszugehen, daß die verbleibenden Freiräume im zeitlichen Mittel vollständig über Konformationsänderungen der Seitenketten ausgefüllt werden, wie es die MD-Simulationen des Hexa(dodecyl)-HBC gezeigt haben (Abschnitt 3.3.5). Insofern ist es gerechtfertigt, die Ordnungsstruktur des Octa(dodecyl)-C 60 als dicht gepackt zu bezeichnen.

3.6.3 Helligkeitsmodulation

Die Ursache für die beobachtete Schwebung im Kontrast der aromatischen Scheiben entlang des Vektors \vec{b} muß in einer periodisch unterschiedlichen Umgebung der Aromaten begründet liegen. Wie bereits erwähnt, wird aufgrund der vorliegenden STM-Daten zugelassen, daß es zwischen den Aromaten der Adsorbatschicht geringfügige Unterschiede hinsichtlich der Ausrichtung ihrer Längsachsen gibt. Ein solcher Unterschied könnte beispielsweise bei den Aromaten innerhalb eines Dimer-Paars realisiert sein. Strukturminimierungen²⁵ untermauern diese Möglichkeit. Obwohl der aromatische Bereich im adsorbierten Zustand planarisiert ist, führen die Minimierungen—ausgehend von verschiedenen, willkürlich gewählten Molekülausrichtungen—nicht generell zu einer mit dem Graphitgitter identischen Orientierung. Es werden neben der plausiblen Molekülorientierung auch andere, energetisch gleichwertige Anordnungen identifiziert. Es ist denkbar, daß sich die Stabilität dieser Zustände aus der Größe des Aromaten und der daraus resultierenden großen Anzahl von Wechselwirkungspunkten zwischen Adsorbat und Substrat ergibt. Die durchgeführten Minimierungen für den Aromaten des Deca(dodecyl)-C 84 zeigen allerdings keine vom A–B–A-Stapelschema abweichende Anordnung auf. Das heißt, während die Strukturminimierungen für den Aromaten des Deca(dodecyl)-C 84 die Orientierung vorhersagen, ist das beim Octa(dodecyl)-C 60 nicht der Fall.

Die Erklärung der auftretenden Helligkeitsmodulation gelingt auch über periodisch unterschiedliche, lateral versetzte Positionen der Aromatenebenen gegenüber dem Graphitgitter. Ein solch unterschiedlicher Versatz läßt sich wegen der experimentellen Meßungenauigkeiten aber nicht belegen. Dies wird im folgenden etwas genauer erläutert.

Jeder Gitterpunkt des Substrats besitzt aufgrund der hexagonalen Graphitsymmetrie sechs äquivalente Nachbarn in einem Abstand von 0,246 nm. Dies ist die minimale Distanz zwischen zwei ununterscheidbaren Substratpositionen (Länge des Graphiteinheitsvektors). So besteht für jeden adsorbierten Aromaten die Möglichkeit, in einer Entfernung von 0,246 nm eine äquivalente Substratposition einzunehmen. Entsprechend der Modellvorstellung besetzen die Aromaten bevorzugt Substratpositionen, für die ein Versatz gegenüber der obersten Graphitlage analog zur Stapelweise im Graphitkristall realisiert ist. Allerdings ist neben dieser A–B–A-Stapelweise auch die A–B–C-Anordnungsmöglichkeit in Betracht zu ziehen, die ebenso im Einklang steht mit dem ideal versetzten Einrasten des Aromaten auf der Graphitoberfläche. Die beiden Varianten stellen zwei nichtäquivalente Adsorptionsweisen dar. Im Zusammenhang mit der beobachteten periodischen Helligkeitsmodulation bei den hexaalkylsubstituierten HBC-Systemen (Abschnitt 3.3.3) wurde bereits die Vermutung geäußert, daß diese Nichtäquivalenzen vorhanden sein könnten.

²⁵Die Strukturminimierungen erfolgten an einem einzelnen, auf Graphit adsorbierten Aromaten ohne Einbeziehung der Seitenketten.

Ausgehend von einem Aromaten, der nach dem A–B–A-Stapelschema adsorbiert ist, befindet sich die nächstgelegene Substratposition zur Realisierung einer A–B–C-Anordnung in einer Entfernung von 0,142 nm (kleinster zwischenatomarer Abstand im Graphitgitter). Statt sechs gibt es hier jedoch nur drei solcher nächsten Substratpositionen. Ferner liegen diese Positionen entlang der $\sqrt{3}$ -Gitterachsen des Graphits.

Fehladsorptionen der Aromaten an das Graphitgitter sind auf jeder anderen Substratposition zwischen den Varianten A–B–A und A–B–C möglich. Dies schließt jede gedrehte Orientierung des Aromaten bezüglich des Graphitgitters mit ein. Die A–B–B-Stapelweise stellt eine spezielle Fehladsorption dar. Ausgehend von der A–B–A-Anordnungsweise läßt sich auch diese durch eine laterale Verschiebung des Aromaten um 0,142 nm realisieren.

Die eindeutige Unterscheidung zwischen einem A–B–A- und A–B–C-Stapel und der Nachweis einer Fehladsorption ist über die Auswertung der in der zweidimensionalen Molekülanordnung vorliegenden Längen- und Winkelbeziehungen nicht möglich. Dies liegt hauptsächlich darin begründet, daß die zum Nachweis notwendigen Winkel und intermolekularen Abstände nicht über die Fouriertransformation zugänglich sind, sondern direkt im STM-Bild bestimmt werden müssen. Da im STM-Experiment keine scharfen Molekülkonturen aufgelöst werden, ist die erforderliche Meßgenauigkeit nicht gewährleistet.

Es bleibt festzuhalten, daß keine eindeutige Erklärung zur elektronischen Nichtäquivalenz der Aromaten aufgezeigt werden konnte. Auf dem Graphitgitter fehladsorbierte Aromaten sind prinzipiell nicht auszuschließen. Diese von der plausiblen Stapelweise abweichenden Anordnungen sind zum einen durch lateralen Versatz möglich, zum anderen durch eine geringfügig rotierte Ausrichtung des Moleküls. Nicht zuletzt kommen auch die beiden plausiblen, aber nichtäquivalenten Adsorptionsvarianten A–B–A und A–B–C als Ursache für die unterschiedlichen Tunnelintensitäten über den Aromaten in Frage. Die experimentelle Auflösung reicht nicht aus, zwischen den verschiedenen Adsorptionsvarianten zu unterscheiden.

3.6.4 Streifenmuster

Die in Abbildung 3.25 b gezeigte chemische Strukturformel des Aromaten dokumentiert, daß der in der STM-Aufnahme hell wiedergegebene Bereich geringfügig größer ist als die vom Molekülgerüst der konjugierten Kohlenstoffatome aufgespannte Fläche. Intern weist der helle Bereich eine Streifenstruktur auf, die eingangs bereits erwähnt wurde und zur Bestimmung der Molekülausrichtung herangezogen wurde.

Die pro Aromat zusätzlich aufgelösten drei Streifen bestehen jeweils aus einer Aufreihung hellerer Flecken, wobei es sich um Orte maximalen Tunnelstroms handelt.

Solche Art Flecken, allerdings in einer anderen Anordnung, wurden schon für den aromatischen Bereich des Deca(dodecyl)-C 84 beobachtet (siehe Abbildung 3.18) und als Punktmuster beschrieben. Zwischen den drei hellen Streifen verbleiben Bereiche, deren Helligkeitsintensität deutlich geringer ist (zwei dunkle Streifen).

In einer früheren Untersuchung zum Ordnungsverhalten des Octa(dodecyl)-C 60-Systems konnten ebenso drei helle Streifen pro Aromat abgebildet werden. Die Auflösung der Flecken ist allerdings nicht gelungen. Der Abstand zwischen den Streifen (Abstand zwischen den Intensitätsmaxima) wurde zu $(0,40 \pm 0,02)$ nm bestimmt. Aufgrund der annähernden Übereinstimmung dieses Wertes mit dem Reihenabstand der benzoiden Subeinheiten des Aromaten von 0,37 nm wurden die Streifen direkt auf diese strukturelle Eigenschaft des Moleküls zurückgeführt²⁶.

Durch die erneute Untersuchung des Octa(dodecyl)-C 60 und die Auswertung einer Vielzahl hochaufgelöster STM-Aufnahmen unter Ausnutzung der digitalen Bildverarbeitung (*Cross*-Korrelation und Mittelung²⁷) wurde der Abstand zwischen den hellen Streifen zu $(0,43 \pm 0,03)$ nm bestimmt. Dieser Wert ist geringfügig größer als der in der früheren Arbeit ermittelte. Eine gute Übereinstimmung mit dem Wert 0,37 nm ist damit nicht mehr gegeben.

Der Abstand zwischen den zwei dunklen Streifen (Abstand der Intensitätsminima) wurde zu $(0,44 \pm 0,03)$ nm bestimmt. Für den Fall, daß die oben erwähnten Reihen der benzoiden Subeinheiten des Aromaten einen höheren Tunnelstrom verursachen, sollte der Abstand zwischen den resultierenden Intensitätsminima ebenso 0,37 nm betragen. Eine Übereinstimmung zwischen dem gemessenen und erwarteten Wert liegt auch hier nicht vor.

Aufgrund der Diskrepanzen wird geschlußfolgert, daß der beobachtete Tunnelkontrast im Bereich der Aromaten nicht die *Positionen* der benzoiden Subeinheiten reflektiert. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß diese dennoch in entscheidender Weise zur Kontrastbildung beitragen. Beispielsweise könnte eine durch den Meßprozeß verursachte Strukturverbreiterung vorliegen, die sich aus einer Faltung zwischen der *Geometrie* der STM-Spitze und der Proben topographie (inklusive elektronischer Eigenschaften) ergibt. Infolge dessen werden Einzelobjekte in der Abbildung durch das STM verbreitert wiedergegeben. Es ist denkbar, daß auch die Lage der Intensitätsmaxima der äußeren Streifen von der Faltung betroffen ist, so daß hieraus ein größerer Abstand zwischen ihnen resultiert. In diesem Fall wäre es gerechtfertigt, die hell aufgelösten Streifen den oben genannten Reihen des Aromatengerüsts zuzuordnen. Die Strukturverbreiterung sollte sich allerdings weniger stark

²⁶Der angegebene Wert ist der Abstand zwischen der äußersten und der mittleren Reihe von Kohlenstoffwaben entlang des Aromaten (siehe hierzu Abbildung 3.24) und basiert auf den bekannten Gitterpunktständen im Graphitkristall.

²⁷Diese Methode wurde auch beim Punktmuster des Deca(dodecyl)-C 84 (Abbildung 3.18 b) angewendet.

oder gar nicht auf die Positionen der dunklen Streifen auswirken, die durch die hellen Bereiche flankiert werden. Da dies nicht beobachtet wird, ist die Erklärung des Streifenmusters über eine Strukturverbreiterung nicht zu akzeptieren. Schwingungen des Aromaten am Adsorptionsort lassen sich ebensowenig als Argument anführen, da die Positionen der Maxima und Minima hiervon unabhängig sind.

Der Abstand zwischen den hellen Streifen liegt aber auch dicht am Wert des doppelten $\sqrt{3}$ -Achsenabstands des Graphitgitters (0,492 nm). Dies bedeutet, daß sich der Streifenabstand mit einem Charakteristikum des *Substrats* in Verbindung bringen läßt. Aufgrund der bestehenden Diskrepanz zwischen den Werten 0,492 nm und $(0,43 \pm 0,03)$ nm erscheint diese Zuordnung aber ebensowenig überzeugend. Der in diesem Fall zu klein widerspiegelte Abstand zwischen den drei Intensitätsmaxima könnte über eine Addition der stark verbreiterten und damit weit überlappenden Einzelsignale erklärt werden, die eine Verschiebung der Maxima der äußeren Streifen hin zum Intensitätsmaximum des mittleren Streifen bewirkt. In der STM-Aufnahme ist aber zu erkennen, daß die hellen Bereiche des Streifenmusters deutlich durch dunkle Bereiche voneinander getrennt sind. Daher sollte der Überlapp zwischen den drei Signalen maximaler Intensität nicht sehr groß sein. So ist auch das Argument der Strukturverkleinerung nicht in der Lage, das Streifenmuster zufriedenstellend zu erklären.

Es bleibt festzuhalten, daß eine eindeutige Zuordnung der beobachteten Streifen zu einem der beiden beteiligten Partner des Grenzflächensystems—Graphitgitter oder adsorbierter Aromat—nicht möglich ist. Der Grund hierfür liegt insbesondere darin, daß der ermittelte Streifenabstand weder mit einer Struktureigenschaft des Adsorbats noch des Substrats in Zusammenhang gebracht werden kann. Erschwerend kommt hinzu, daß die polyzyklische Struktur des Aromaten vergleichbar mit der des Graphits ist und eine im Rahmen der Meßgenauigkeit identische Orientierung von Substrat und Adsorbat vorliegt. So ist die Vermutung zu äußern, daß die beobachteten Muster eine Faltung der elektronischen Eigenschaften des Substrats und des Adsorbats reflektieren, wie es schon im Abschnitt 3.4.5 für das Punktmuster beim Deca(dodecyl)-C 84 (Abbildung 3.18) diskutiert wurde.

3.6.5 Zweiter Polytyp

An dieser Stelle soll eine zweite Packungsstruktur dokumentiert werden, die aufgrund vorhandener Freiräume (Fehlstellenstruktur) innerhalb der molekularen Monolage außergewöhnlich ist (Abbildung 3.26). Das hier beobachtete Ergebnis der Selbstaggregation zeigt die Möglichkeit des Aufbaus weit komplizierterer Anordnungen als die bisher präsentierten Dimer-Reihenstrukturen. Dies zeugt von einer hohen Komplexität des Zusammenspiels von inter- und intramolekularen Kräften. Das ausgebildete Molekülgitter muß im wesentlichen auf sterische Ursachen zurück-

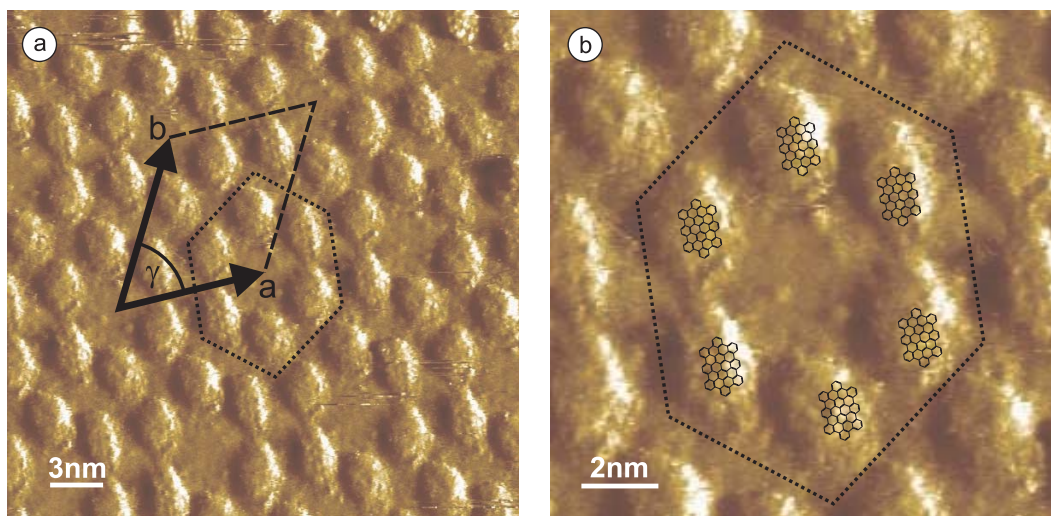


Abbildung 3.26: a) STM-Strombild der Fehlstellenstruktur des Octa(dodecyl)-C 60. Der Verlauf der Graphitachsen ist unbekannt, eine Korrektur der Bildverzerrung wurde nicht durchgeführt. Packungsparameter: $|\vec{a}| = (9,0 \pm 0,9) \text{ nm}$, $|\vec{b}| = (10,4 \pm 1,0) \text{ nm}$, Winkel: $\gamma = 60^\circ \pm 5^\circ$, Fläche: $A = (81,1 \pm 12,0) \text{ nm}^2$. b) Ausschnitt von (a). Exemplarisch sind die chemischen Strukturformeln der Aromaten angegeben. Ihre Ausrichtung erfolgte entsprechend dem anisotropen Erscheinungsbild der Aromaten. STM-Abbildungsparameter: $U_{\text{Probe}} = -0,70 \text{ V}$, $I_{\text{Soll}} = 0,05 \text{ nA}$, $v_{\text{Raster}} = 418 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$, ursprünglicher Rasterbereich $(30 \times 30) \text{ nm}^2$.

zuführen sein, da chemisch funktionelle Gruppen zur Realisierung starker, gerichteter Wechselwirkungen nicht gegeben sind [6]. Ferner ist anzunehmen, daß mit dem hier vorgestellten Polytypen das Repertoire realisierbarer Anordnungsmöglichkeiten der molekularen Gitterbausteine nicht erschöpft ist.

Den STM-Untersuchungen zufolge handelt es sich bei dem Polytypen um eine metastabile Packungsstruktur, deren Herausbildung möglicherweise erst durch Tunnelspannungspulse induziert wird. Sie geht innerhalb von wenigen Minuten in die Dimer-Reihenstruktur über (siehe auch die Diskussion über Packungsstabilitäten in Abschnitt 3.3.4). Ein Koexistieren beider Kristallmodifikationen konnte nicht beobachtet werden.

Die Fehlstellen sind von jeweils sechs Aromaten ringförmig umgeben. Die entstandene Struktureinheit besitzt eine verzerrt hexagonale Grundfläche. Diese Struktureinheiten besetzen die Eckpunkte der Elementarzelle. Die Parameter der Elementarzelle sind in der Bildunterschrift von Abbildung 3.26 aufgeführt. Eine Bildentzerrung auf Grundlage der Graphitstruktur konnte nicht durchgeführt werden. Insofern sind die Unsicherheiten in den bestimmten Packungsparametern größer als üblich. Bei der Abschätzung der Fehler wurden Erfahrungswerte berücksichtigt. Aufgrund der vorliegenden Ungenauigkeiten wird auf eine detaillierte Packungsbeschreibung, ins-

besondere auf die Quantifizierung der relativen Positionen der Aromaten innerhalb der verzerrt hexagonalen Struktureinheiten, verzichtet.

Aufgrund des ovalförmigen Erscheinungsbildes der Aromaten ist es näherungsweise möglich, die molekularen Längsachsen zu identifizieren und die Ausrichtung der Moleküle festzulegen. Der STM-Aufnahme zufolge könnten alle Aromaten die gleiche Orientierung aufweisen. Exemplarisch sind in Abbildung 3.26 b die chemischen Strukturformeln der Aromaten über das STM-Bild gelegt.

Der Flächeninhalt der Elementarzelle beträgt $(81,1 \pm 12,0) \text{ nm}^2$. Durchschnittlich entfällt damit auf jede Gitterposition der Adsorbatschicht (besetzte Positionen *und* Fehlstellen) eine Fläche von $(11,6 \pm 1,7) \text{ nm}^2$. Im Vergleich zum Platzbedarf eines Moleküls ($8,0 \text{ nm}^2$) beträgt die Abweichung $\sim 45\%$, die sich nicht mehr über die Meßungenauigkeiten abdecken läßt. Dieser Analyse zufolge sollte es sich um eine lockere Molekülanordnung handeln. Obwohl ein relativ schneller Übergang in die Dimer-Reihenstruktur vollzogen wird, kann die Fehlstellenstruktur trotzdem über einen vergleichsweise langen Zeitraum (Molekülbewegung *vs.* Datenaufnahme im STM) stabil abgebildet werden. Die Existenz dieses lockeren und dennoch hochgeordneten Molekülensembles, das zudem durch ein regelmäßiges Auftreten von Fehlstellen gekennzeichnet ist, scheint nicht den Prinzipien der Selbstaggregation zu entsprechen. Diese Prinzipien gründen sich insbesondere auf die enge Nachbarschaft der Gitterbausteine und auf eine Vielzahl optimierter van der Waals-Bindungen als Ursache für die Strukturtreue und Stabilität. Eine zufriedenstellende Klärung des formulierten Widerspruchs kann aufgrund der vorliegenden Ergebnisse nicht gegeben werden.

Es besteht beispielsweise die Möglichkeit, daß Lösungsmittelmoleküle beim Aufbau der Molekülanordnung involviert sind und zur Stabilisierung beitragen. Wegen der ungewöhnlich großen Strukturverbreiterung der aromatischen Bereiche (siehe Abbildung 3.26) ist ebenso in Erwägung zu ziehen, daß es sich bei jedem oval abgebildeten Objekt in Wirklichkeit um eine Assoziation von zwei Aromaten handelt.

3.6.6 Zusammenfassung

Für das Octa(dodecyl)-C 60-System wurden zwei Ordnungsstrukturen beobachtet: eine dichtgepackte Dimer-Reihenstruktur und eine lockergepackte, metastabile Fehlstellenstruktur. Letztere wird nur zu Anfang des STM-Experiments abgebildet und ist vermutlich auf Tunnelspannungspulse zurückzuführen. Sie geht innerhalb von Minuten in die Dimer-Reihenstruktur über. Eine Koexistenz beider Strukturen wurde nicht beobachtet. Für die Dimer-Reihenstruktur wurden über den Aromaten Streifenmuster aufgelöst, die eine Faltung der elektronischen Eigenschaften von Adsorbat und Substrat darstellen könnten. Eine Zuordnung der drei parallel zueinander ver-

laufenden Streifen zu den benzoiden Subeinheiten des Aromaten ist nicht möglich. Die anisotrope Erscheinungsform der Aromaten und die drei Streifen wurden zur Festlegung der molekularen Längsachsen herangezogen. Demnach liegen diese entlang der $\sqrt{3}$ -Richtungen des Substratgitters ausgerichtet.

Ferner wurde für die Dimer-Reihenstruktur eine periodische Helligkeitsmodulation dokumentiert. Ihre Ursache liegt möglicherweise in einer periodischen Wiederkehr fehladsorbierter Aromaten—entweder durch lateralen Versatz realisiert oder durch eine geringfügig rotierte Ausrichtung der molekularen Achsen, die aufgrund der erreichten Auflösung zugelassen werden muß. Ein periodischer Wechsel zwischen den idealen, aber nichtäquivalenten Adsorptionsvarianten A-B-A und A-B-C ist ebenso nicht auszuschließen.

Die Stabilität und hohe Ordnung der Fehlstellenstruktur erscheint außergewöhnlich. Eine eindeutige Klärung des Bildkontrasts bzw. der ausgebildeten molekularen Architektur ist nicht möglich. Vermutlich sind auch Lösungsmittelmoleküle beim Aufbau der Packung beteiligt.

3.7 Deca(dodecyl)-C 78

3.7.1 Vorstellung des Systems

Strukturell leitet sich der Aromat des Deca(dodecyl)-C 78 durch eine Verlängerung des konjugierten Bereichs des Octa(dodecyl)-C 60 (Abschnitt 3.6.1) um weitere 18 Kohlenstoffatome ab. Das konjugierte Molekülzentrum enthält damit 78 Atome. Die chemische Strukturformel ist in Abbildung 3.27 dargestellt.

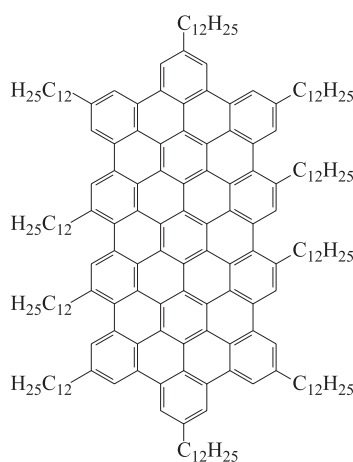


Abbildung 3.27: Chemische Strukturformel des Deca(dodecyl)-C 78.

Das hier vorgestellte Deca(dodecyl)-C 78 stellt das dritte Element einer homologen Serie aromatischer Systeme dar, die sich durch die sukzessive Erweiterung des HBC-Grundgerüsts entlang einer molekularen $\sqrt{3}$ -Achse um jeweils 18 Kohlenstoffatome ergibt (Anzahl der in π -Konjugation stehenden Kohlenstoffatome: $42 + n18$ mit $n = 0, 1, 2, \dots$). Die nächsten Elemente dieser Serie enthalten folglich 96 bzw. 114 konjugierte Kohlenstoffatome. Aufgrund von Problemen, die sich bei der chemischen Synthese des „C 96“-Aromaten ergeben, konnte dieses System für eine tunnelmikroskopische Untersuchung bisher nicht bereitgestellt werden. Die Ergebnisse der Untersuchungen des alkylsubstituierten Aromaten mit 114 konjugierten Kohlenstoffatomen werden in Abschnitt 3.12 vorgestellt und diskutiert.

Eine wichtige Struktureigenschaft der Aromaten der homologen Serie ergibt sich aus der Gestalt der aromatischen Begrenzungskanten in Längsrichtung. Im chemischen Sinne lassen sich diese als *Phenanthren*-Kantenstruktur klassifizieren. Die gleiche Form findet sich bei Graphitkanten, die in $\sqrt{3}$ -Richtung verlaufen²⁸. Diese Kanten-

²⁸Für diese Kanten bzw. Achsen ist in der englischen Literatur die Bezeichnung *arm chair* gebräuchlich.

struktur unterscheidet sich von der *Acen*-artigen Zickzack-Kante, wie sie bei anderen polyzyklischen Aromaten vorkommen kann [74].

3.7.2 Beschreibung der molekularen Ordnung

Elementarzelle und Molekülkontrast

Zwei unterschiedlich große Ausschnitte derselben STM-Aufnahme des geordneten Deca(dodecyl)-C 78-Systems sind in Abbildung 3.28 wiedergegeben. Die Packungsparameter befinden sich in der Bildunterschrift. Die Anisotropie der flach adsorbierten Aromaten und die Ausrichtung ihrer Längsachsen in einem Winkel von 30° zu den Graphitgitterachsen sind deutlich zu erkennen. Wie beim Octa(dodecyl)-C 60-System (Abbildung 3.25 b) werden drei parallel zueinander verlaufende Streifen über den Aromaten beobachtet. Die Ausmessung der Abstände zwischen den hellen

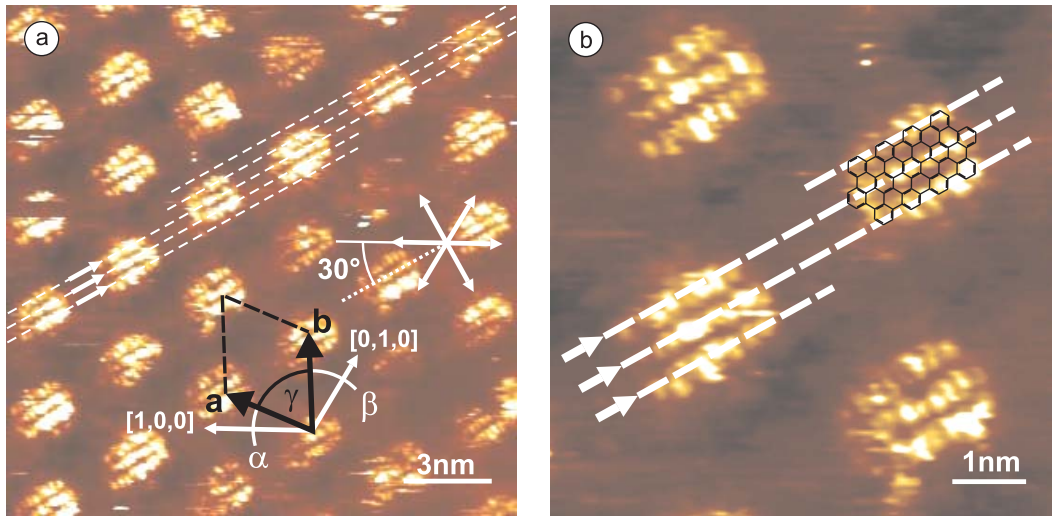


Abbildung 3.28: a) STM-Strombild des selbstaggregierten Deca(dodecyl)-C 78-Systems. Die über den Aromaten aufgelösten drei Streifen liegen in einem Winkel von 30° zu den Graphitachsen. Durch die weiße Strichlinienmarkierung ist zu erkennen, daß jeweils zwei Aromaten exakt hintereinander zu liegen scheinen, das nächstfolgende Paar ist um einen Streifenabstand versetzt. Bei Betrachtung der gesamten Molekülschicht wird jedoch ein statistischer Versatz festgestellt. Die angegebene Elementarzelle gibt ein gemitteltes Bild wieder. Packungsparameter: $|\vec{a}| = (3,23 \pm 0,05) \text{ nm}$, $|\vec{b}| = (3,40 \pm 0,10) \text{ nm}$, Winkel: $\alpha = 22^\circ \pm 3^\circ$, $\beta = 32^\circ \pm 3^\circ$, $\gamma = 66^\circ \pm 3^\circ$, Fläche: $A = (10,03 \pm 0,41) \text{ nm}^2$; STM-Abbildungsparameter: $U_{\text{Probe}} = -0,60 \text{ V}$, $I_{\text{Soll}} = 0,07 \text{ nA}$, $v_{\text{Raster}} = 976 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$, ursprünglicher Rasterbereich $(30 \times 30) \text{ nm}^2$. b) Vergrößerter Ausschnitt von (a). Für die drei Streifen (Ausrichtung, Abstände) liegt eine Übereinstimmung mit dem Streifenmuster des Octa(dodecyl)-C 60 vor (Abbildung 3.25 b).

Streifen (Intensitätsmaxima) bestätigen die bereits vom Octa(dodecyl)-C 60 vorliegenden Ergebnisse. Daher sei an dieser Stelle auf die im Abschnitt 3.6.4 geführte Diskussion verwiesen. Hier wurde gezeigt, daß das aufgelöste Streifenmuster nicht direkt dem Aromaten zugeordnet werden kann. Daher besteht die Vermutung, daß es sich bei den Streifen um eine Faltung der elektronischen Eigenschaften von Substrat und Adsorbat handelt. Eine weitere Diskussion der Streifen erfolgt in Kapitel 5 unter Berücksichtigung der Ergebnisse der tunnelspektroskopischen Messungen (Kapitel 4).

Wie im links gezeigten Ausschnitt durch weiße Strichlinien markiert wurde, scheinen jeweils zwei Aromaten entlang *einer* Achse ausgerichtet zu sein, das entsprechende nächste Paar ist um einen Streifenabstand versetzt. Folglich müßte diese Struktureigenschaft der Adsorbatschicht bei der Festlegung der Elementarzelle berücksichtigt werden. Allerdings ergab die Analyse mehrerer STM-Aufnahmen, daß sich dieser Versatz nicht in geordneter Weise wiederholt und eher statistisch auftritt. Die spezifizierte Elementarzelle ergibt sich aus der fouriertransformierten Bildauswertung und stellt damit ein gemitteltes Ergebnis dar. Dieses Ergebnis ist jedoch in der üblichen Qualität (Standardabweichung für Vektorbeträge und Winkel) reproduzierbar. Die beobachtete Paar-Bildung bei der Ausrichtung auf dem Substrat untermauert die Vorstellung vom Einrasten der Aromaten auf identischen Graphitgitterpositionen.

Weiterhin ist der Abbildung 3.28 a zu entnehmen, daß einige der Aromaten dunkler als die übrigen erscheinen. Dies ließe sich mit nichtperiodisch wiederkehrenden Fehladsorptionen der Aromaten²⁹ erklären. Es ist jedoch festzustellen, daß der Helligkeitsverlust teilweise ungewöhnlich groß ist. Wie sich im nächstfolgenden Abschnitt 3.7.3 zeigen wird, können diesbezüglich andere Gründe angeführt werden.

Packungsdichte

Die experimentell bestimmte Fläche, die einem Deca(dodecyl)-C 78-Molekül in der Adsorbatschicht zur Verfügung steht, beträgt $(10,03 \pm 0,41) \text{ nm}^2$. Der theoretische Flächenbedarf eines flach adsorbierten Moleküls ist $10,01 \text{ nm}^2$. Die exakte Übereinstimmung zwischen beiden Werten impliziert eine dichtgepackte Molekülanordnung.

3.7.3 Monoschicht vs. Mehrfachadsorption

Wie beide Datenkanäle (Strom- und Höhenbild) der in Abbildung 3.29 gezeigten STM-Aufnahme dokumentieren, sind zwei Aromaten deutlich heller wiedergegeben.

²⁹Die Möglichkeiten von Fehladsorptionen wurden im Abschnitt 3.6.3 im Zusammenhang mit der periodischen Helligkeitsmodulation beim Octa(dodecyl)-C 60 ausführlich diskutiert.

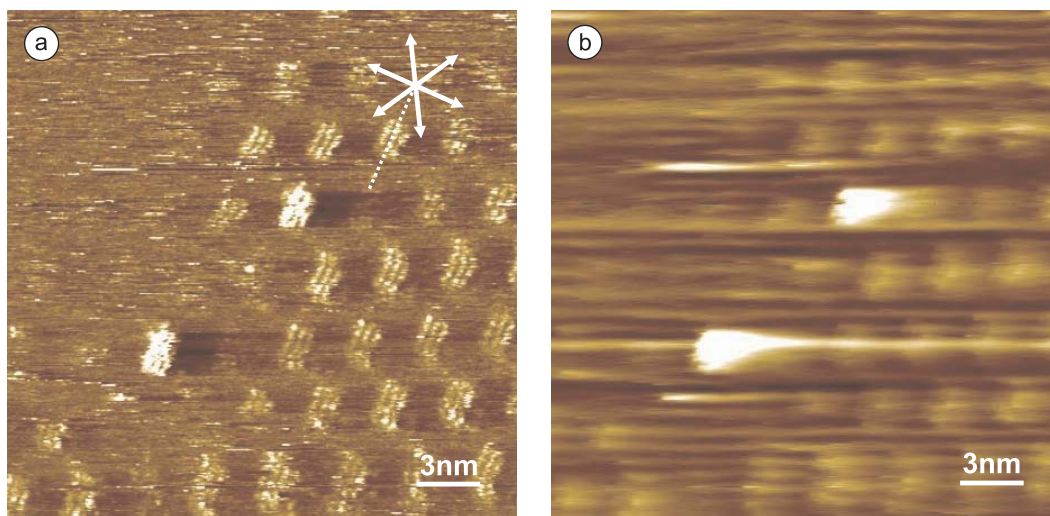


Abbildung 3.29: a) STM-Strombild und b) zugehöriges Höhenbild (*zeitgleich* aufgenommenes Signal) eines weiteren Ausschnitts der bereits beschriebenen Ordnungsstruktur (vgl. Abbildung 3.28). In beiden Bildern (a) und (b) präsentieren sich zwei Aromaten wesentlich heller. Im Strombild (a) reflektiert dies eine verstärkte Tunnelwahrscheinlichkeit, das Höhenbild (b) dokumentiert eine signifikante Antwort der Regelung: Die Spitze wird von der Probenoberfläche zurückgezogen. Als Ursache hierfür wird eine doppelte Adsorption diskutiert. Zur Verbesserung des Kontrasts im Höhenbild wurden diese Daten gefiltert (Eliminierung hoher Frequenzen in y -Richtung). STM-Abbildungsparameter: $U_{\text{Probe}} = -0,69 \text{ V}$, $I_{\text{Soll}} = 0,20 \text{ nA}$, $v_{\text{Raster}} = 976 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$, ursprünglicher Rasterbereich $(30 \times 30) \text{ nm}^2$, Einstellung des Regelkreises: 0,8 % der maximalen Regelgeschwindigkeit.

Im Strombild zeigt dies eine verstärkte Tunnelwahrscheinlichkeit an. Während der Rasterung der Probenoberfläche reagierte der Regelkreis des STM trotz minimal eingestellter Regelgeschwindigkeit³⁰ auf die erhöhte Tunnelrate und veranlaßte das Zurücksetzen der Spitze, was in der Höheaufnahme entsprechend zu erkennen ist. Deutliche Helligkeitsunterschiede im Tunnelbild der Aromaten wurden bisher—mit Ausnahme des Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC—für alle der hier untersuchten Systeme beobachtet und fehladsorbierte Aromaten²⁹ als Ursache diskutiert. Im vorliegenden Fall erscheint dieser Kontrastunterschied im Strom- und Höhenbild besonders ausgeprägt. Daher wird im folgenden die Möglichkeit des Vorliegens einer Doppeladsorption geprüft. Die Hypothese begründet sich vorrangig in der deutlichen Höhendifferenz der zu betrachtenden Bereiche gegenüber der Umgebung. Weiterhin konnte festgestellt werden, daß in der darauffolgenden Bildaufnahme (nicht dargestellt) einer der beiden Aromaten wieder im gewöhnlichen Kontrast erschien. Diese Tatsache läßt sich mit einer erfolgten Desorption erklären. Die Zeitspanne zwischen beiden Bildaufnahmen betrug weniger als eine Minute.

³⁰Der Wert für die Regelgeschwindigkeit (*Loop Gain*) im Display der STM-Steuerungssoftware SCALA 3.1 [43] betrug 0,8 % der maximalen Regelgeschwindigkeit.

Die in Abbildung 3.29 gezeigte Adsorbatschicht des Deca(dodecyl)-C 78-Systems wurde mit einem Sollstrom von $I_{\text{Soll}} = 0,20 \text{ nA}$ gerastert. Die Auswertung der Pixel der im Strombild wesentlich heller wiedergegebenen Aromaten ergibt für diese begrenzten Bereiche einen durchschnittlichen Wert von $0,33 \text{ nA}$. Es ist hinzuzufügen, daß ein nicht zu vernachlässigender Anteil von Pixeln den Wert $1,00 \text{ nA}$ aufweist, wobei es sich um den Endpunkt des Meßbereichs handelt. Da Werte außerhalb des Meßbereichs nicht gemessen werden können, spiegelt der angegebene Mittelwert von $0,33 \text{ nA}$ einen Tunnelstrom wieder, der mit hoher Wahrscheinlichkeit wesentlich zu klein ist. Der mittlere Strom über den übrigen Aromaten beträgt $0,26 \text{ nA}$, Einzelwerte von $1,00 \text{ nA}$ wurden hier nicht verzeichnet. Der Mittelwert für alle anderen Bereiche entspricht dem vorgegebenen Sollstrom von $0,20 \text{ nA}$. Die Analyse des Höhenprofils ergibt für die heller erscheinenden Aromaten eine Höhendifferenz von $\sim 0,15 \text{ nm}$ gegenüber der mittleren Höhe der Umgebung bzw. $\sim 0,12 \text{ nm}$ bezüglich der dunkler erscheinenden Aromaten. Diese Höhenunterschiede spiegeln die zurückgelegten Wege der Spitze in z -Richtung wider.

Die hier vorgestellten Ergebnisse lassen sich wie folgt interpretieren: Für einen gegebenen Abstand zwischen Graphitsubstrat und STM-Spitze resultiert bei einem einzelnen, im Tunnelspalt befindlichen Aromaten ein definierter Tunnelstrom. Hierbei ist nicht auszuschließen, daß zwischen Aromat und STM-Spitze ein kleiner Spalt verbleibt, der unter Umständen von einigen wenigen Lösungsmittelmolekülen ausgefüllt wird. Wird dieses Vakuum bzw. dieses „schlecht leitfähige Lösungsmittel“ durch einen zusätzlichen Aromaten ersetzt, erhöht sich die Tunnelwahrscheinlichkeit. Zur Aufrechterhaltung des vorgegebenen Sollstroms wird die Spitze zurückgefahren, wobei der in z -Richtung zurückgelegte Weg kleiner ist, als der durch den zusätzlichen Aromaten verursachte Höhenunterschied in der Proben topographie. Dies wird im wesentlichen auf die äußerst geringe Regelgeschwindigkeit zurückgeführt. Aufgrund des in der Literatur für den interplanaren Abstand der Aromaten in 3D-Kristallen angegebenen Wertes sollte sich der Höhenunterschied zu $\sim 0,34 \text{ nm}$ ergeben [53].

Zur Untermauerung der Hypothese einer hier realisierten Doppeladsorption soll vergleichend die periodische Helligkeitsmodulation beim Hexa(decyl)-HBC (Abbildung 3.10 a) betrachtet werden. Dort wurden die Helligkeitsunterschiede mit periodisch veränderten Adsorptionspositionen der Aromaten auf dem Graphitsubstrat erklärt. Bei ähnlich niedriger Einstellung der Regelgeschwindigkeit wurde die Adsorbatschicht bei einem Sollstrom von $I_{\text{Soll}} = 0,07 \text{ nA}$ abgebildet. Die helleren Aromaten zeichnen sich durch Tunnelströme um $0,15 \text{ nA}$ aus, über den dunklen wird ein Strom von $0,12 \text{ nA}$ gemessen. Der Mittelwert des Tunnelstroms für die gesamte Oberfläche stimmt mit dem gewählten Sollwert von $0,07 \text{ nA}$ überein. Der gemessene Höhenunterschied der helleren Aromaten gegenüber der mittleren Probenhöhe beträgt hier nur $\sim 0,04 \text{ nm}$. Für die dunklen Aromaten beträgt dieser Unterschied $\sim 0,02 \text{ nm}$. Gegenüber dem Deca(dodecyl)-C 78-System ist also die hier dokumentierte Höhendifferenz um nahezu eine Größenordnung geringer.

Der vorliegende quantitative Vergleich liefert damit konkrete Hinweise für die Existenz aromatischer Doppellagen beim Deca(dodecyl)-C 78. Es fällt auf, daß im Fall einer doppelten Adsorption die Aromaten übereinander liegen und die gleiche Orientierung aufweisen. Dies erscheint plausibel, da die Adsorption des zweiten Aromaten auf der darunter liegenden Alkylschicht weniger günstig sein sollte. Ferner ist mit dem vorliegenden Ergebnis der Nachweis dafür erbracht, daß das Abbilden doppelter Adsorbatschichten grundsätzlich möglich ist. Dies ist insofern nicht selbstverständlich, da anzunehmen ist, daß sich die STM-Spitze hierzu weiter entfernt von der Substratoberfläche befinden muß und die Tunnelwahrscheinlichkeit zwischen den beiden elektrisch leitfähigen Elektroden (Graphitsubstrat und STM-Spitze) exponentiell mit dem eingestellten Abstand abnimmt. Dieses Verhalten wird durch Gleichung 1.1 (Abschnitt 1.1.4) beschrieben. Für einen *Vakuum*-Tunnelspalt ergibt sich hieraus eine Verringerung des Tunnelstroms um *eine* Größenordnung, wenn der Tunnelabstand d um lediglich 1 \AA verbreitert wird. Es ist allerdings auch bekannt, daß ein solch extremes Verhalten nicht beobachtet wird, wenn Materie im Tunnelspalt vorhanden ist. So stellt es keinen Widerspruch dar, daß beim hier durchgeführten *in-situ*-Tunnelexperiment durch den zusätzlich adsorbierten Aromaten ein größerer Tunnelstrom aufgezeichnet wird, obwohl die Tunnelspitze bezüglich des Substrats um $\sim 1,5 \text{ \AA}$ zurückgezogen wurde.

Wie bereits erwähnt, weist eine nicht zu vernachlässigende Anzahl von Bildpixeln im Bereich der doppelt adsorbierten Aromaten extrem hohe Tunnelstromwerte von 1 nA (Ende des Meßbereichs) auf. Dies ließe sich damit erklären, daß die STM-Spitze bezüglich des zusätzlich adsorbierten Aromaten einen zu geringen Abstand hatte. Aufgrund der geringen Regelgeschwindigkeit war ein schnelles Zurücksetzen der STM-Spitze nicht möglich und somit wurde ein kurzzeitiger „Kontakt“ zum Aromatenstapel und damit ein „Kurzschluß“ zwischen Spitze und Graphitsubstrat realisiert. Der hieraus resultierende äußerst hohe Strom bewirkte letztendlich, daß die Spitze trotz minimaler Regelgeschwindigkeit um den vergleichsweise großen Betrag von $\sim 1,5 \text{ \AA}$ zurückgefahren wurde. Diese Interpretation impliziert gleichzeitig, daß innerhalb des Aromatenstapels eine Leitfähigkeit vorhanden ist, die möglicherweise vergleichbar ist mit der Leitfähigkeit im Graphitkristall senkrecht zu den Schichtebenen. Entsprechend dieser Sichtweise könnte der Gesamtwiderstand der vorliegenden Tunnelanordnung durch den Tunnelwiderstand zwischen der STM-Spitze und dem obersten Aromaten dominiert werden. Die enge Ankopplung der Aromaten an das Graphitsubstrat würde auch im Einklang stehen mit der Beschreibung des Streifenmusters als Faltung der elektronischen Eigenschaften von Substrat und Adsorbat. Demnach sind die adsorbierten Aromaten nicht mehr als eigenständige Objekte zu betrachten. Aufgrund der Adsorption sind vielmehr neue Strukturen entstanden, die sich eher im Sinne einer vollzogenen Chemisorption als im Bild der reinen Physisorption deuten lassen.

Berechtigerweise muß nun hinterfragt werden, ob die in Abbildung 3.29 wieder-

gegebene Adsorbatschicht des Deca(dodecyl)-C 78 nicht bereits eine Doppel- oder sogar Mehrfachschicht darstellt und an den entsprechenden Positionen lediglich ein zusätzlich adsorbierter Aromat beobachtet wird. Ebenso eröffnet das Zulassen von Doppel- bzw. Mehrfachadsorptionen neue Interpretationsmöglichkeiten für das in Abbildung 3.28 a außergewöhnlich dunkle Erscheinungsbild einiger Aromaten. Vermutlich resultiert durch einen lateralen Versatz des betreffenden Aromaten der obersten Schicht bezüglich des darunterliegenden Aromaten eine für die Leitfähigkeit ungünstige elektronische Kopplung.

Die Möglichkeit des Abbildens von Mehrfachschichten wurde in der Vergangenheit auch für amino- und carboxysubstituierte HBC-Systeme in Erwägung gezogen [21]. Es resultiert die generelle Frage, wie hoch die molekularen Architekturen wachsen können und bis zu welcher Höhe sich diese mit dem STM abbilden lassen. So ist es beispielsweise denkbar, daß die Gesamtleitfähigkeit bei den übereinander liegenden Alkylketten viel geringer ist als für die Aromatenstapel, so daß die STM-Spitze zur Aufrechterhaltung des Sollstroms in die Alkylbereiche eindringen müßte und dabei die gesamte molekulare Ordnung zerstören würde.

Ein eindeutiger Anhaltspunkt für die Abbildung einer molekularen *Monolage* scheint nur dann gegeben zu sein, wenn es wie im Fall des Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC (Abbildung 3.8) oder Hexa(dodecyl)-HBC (Abbildung 3.10 c) gelingt, neben der Abbildung des Molekülkristalls *zeitgleich* die Struktur des darunterliegenden Graphitgitters aufzulösen. Dies dürfte bereits bei einer doppelten Molekülschicht nicht mehr möglich sein. Beim Deca(dodecyl)-C 78 war es nicht möglich, Substrat und Adsorbat in derselben STM-Aufnahme abzubilden. Dies unterstützt die Annahme des Vorliegens mindestens einer Doppelschicht. Nach der Datenspeicherung der in den Abbildungen 3.28 und 3.29 gezeigten STM-Aufnahmen ist es aber gelungen, durch das Absenken der Probenspannung und die Erhöhung des Sollstroms das darunter liegende Substrat vergleichsweise rauscharm aufzulösen. Die Erfahrung zeigt jedoch, daß eine Veränderung der Tunnelparameter zum Zwecke der Auflösung des Graphitgitters nicht immer erfolgreich ist. Dies ließe sich gut mit der Existenz mehrerer Molekülschichten erklären: Zum Erreichen des vorgegebenen höheren Sollstroms muß sich die STM-Spitze der Graphitoberfläche nähern. Dabei dringt die Spitze tief in die Adsorbatschichten ein und zerstört damit die bestehende Ordnungsstruktur. Die mit dem beiseite Schieben der Moleküle verbundenen Wechselwirkungen verursachen ein verstärktes Rauschsignal und verhindern damit die Abbildung des Graphitgitters. Aufgrund der schnellen Molekülbewegungen und der kurzen Äquilibrierungszeiten ist es nach dem Zurücksetzen der Tunnelparameter wieder möglich, sofort geordnete molekulare Strukturen abzubilden.

Ebenso häufig wird beobachtet, daß bestimmte Bereiche der im STM abgebildeten Molekülschicht—wie in Abbildung 3.29 a insbesondere im oberen linken Teil zu sehen ist—verrauscht und undeutlich erscheinen. Einerseits läßt sich dieses Phänomen

mit einer hohen Beweglichkeit der Moleküle in dieser gerade abgebildeten Schicht erklären. Andererseits könnte es sich bei dem verrauscht abgebildeten Bereich um eine weitere Adsorbatschicht handeln, in der noch immer Umorientierungen der Moleküle stattfinden. Es besteht auch die Möglichkeit, daß die rasternde Spitze mechanisch manipulativ auf diese Moleküllage einwirkt und eine geordnete Anlagerung der Aromaten an die bereits vorhandene Schicht verhindert.

3.7.4 Zusammenfassung

Ausgehend vom Grundgerüst des HBC mit 42 Atomen im konjugierten Kern wird durch die systematische Erweiterung des aromatischen Bereichs um jeweils 18 Kohlenstoffatome entlang einer molekularen $\sqrt{3}$ -Achse eine homologe Serie gebildet, deren drittes Element der Aromat des Deca(dodecyl)-C 78 ist. Hinsichtlich der Selbstaggregation und des Molekülkontrasts können gegenüber dem Octa(dodecyl)-C 60 Gemeinsamkeiten aufgezeigt werden: Die geometrische Anisotropie der aromatischen Bereiche ist jeweils deutlich zu erkennen, aufgrund der Aromatenlänge tritt sie hier aber deutlicher hervor. Über den Aromaten sind drei parallele Streifen sichtbar, die als Faltung der elektronischen Eigenschaften von Substrat und Adsorbat gedeutet werden. Die Ausrichtung der Moleküle erfolgt entlang der $\sqrt{3}$ -Achsen des Substrats. Geringfügig rotierte Anordnungsvarianten können beim Deca(dodecyl)-C 78 nicht erkannt werden. Eine periodische hell/dunkel-Modulation der Aromaten wird auch nicht beobachtet. Dies impliziert die Vorstellung, daß die Aromaten in idealer Weise wie eine zusätzliche Graphitlage auf dem Substrat adsorbieren. Hinsichtlich der molekularen Packungsdichte an der Grenzfläche zum Graphit kann davon ausgegangen werden, daß es sich um eine dichte Ordnungsstruktur handelt.

Aufgrund des Molekülkontrasts gibt es klare Hinweise hinsichtlich doppelter Adsorptionen der Aromaten. Diese treten aber nur vereinzelt auf. Die Adsorptionsposition und Orientierung des doppelt angelagerten Aromaten stimmt mit dem darunterliegenden überein. Ein geringfügiger Versatz zur Realisierung einer A-B-A-B-Packungsweise ist nicht auszuschließen. Das Zulassen von Doppelschichten impliziert die Möglichkeit, daß statt Monolagen *im allgemeinen* Doppel- oder sogar Mehrfachschichten abgebildet werden. Es wird vermutet, daß die Leitfähigkeit eines Aromatenstapels in entscheidendem Maße durch den Tunnelwiderstand zwischen STM-Spitze und dem obersten Molekül dominiert wird und daß innerhalb des Stapels eine Leitfähigkeit realisiert ist, die vergleichbar mit der Leitfähigkeit innerhalb des Graphitkristalls senkrecht zu den Schichtebenen ist. Ein eindeutiger Anhaltspunkt für die rastertunnelmikroskopische Abbildung einer molekularen *Monolage* scheint nur dann gegeben zu sein, wenn es gelingt, neben der Abbildung des Molekülkristalls *zeitgleich* auch die Struktur des darunterliegenden Graphitgitters aufzulösen. Dies sollte bereits bei einer doppelten Molekülschicht nicht mehr möglich sein und wurde hier auch nicht beobachtet.

3.8 Octa(dodecyl)-HBC-cyclophan

3.8.1 Vorstellung des Systems

Zum Zwecke der Bestätigung und zur weiteren Untersuchung möglicher Mehrfachadsorptionen wurde ein HBC-Derivat bereitgestellt, das bereits als Einzelmolekül eine Doppellage der aromatischen Scheiben darstellt. Hierzu wurden zwei HBC-Moleküle durch zwei Hexenyl-Linker miteinander verbunden, so daß sich eine ringförmige Struktur—ein sogenanntes Cyclophan—herausbildet. Die Strukturformel ist in Abbildung 3.30 wiedergegeben.

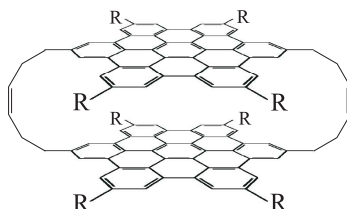


Abbildung 3.30: Chemische Strukturformel des Octa(dodecyl)-HBC-cyclophan. $R = C_{12}H_{25}$.

An der Peripherie beider Aromaten befinden sich je vier Dodecylketten. Die Symmetrie des einen Teilmoleküls entspricht damit der des Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC (vgl. Strukturformel in Abbildung 3.1). Der wesentliche Unterschied ist jedoch, daß die Hexenyl-Linker des Octa(dodecyl)-HBC-cyclophan nicht flach auf dem Graphit-substrat adsorbieren können.

3.8.2 Beschreibung der molekularen Ordnung

Elementarzelle

Die Ergebnisse der STM-Experimente belegen die Selbstaggregation und die Möglichkeit der Abbildung geordneter Strukturen. Wie in Abbildung 3.31 zu erkennen ist, werden die Positionen der Aromaten als helle Scheiben wiedergegeben, was eine flache Anordnung der Aromaten impliziert. Dies kann als ein Beweis dafür gewertet werden, daß Doppelschichten mit dem STM abgebildet werden können.

Der STM-Aufnahme ist zu entnehmen, daß die Aromaten in Form einer einfachen Reihenstruktur angeordnet sind. Es zeigt sich jedoch, daß hochgeordnete Struk-

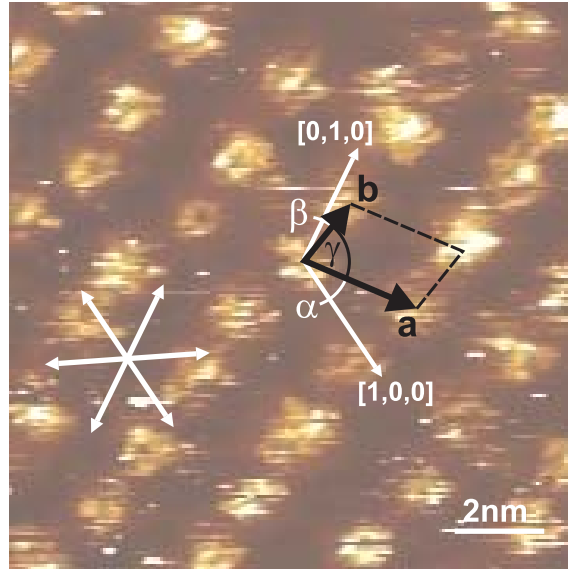


Abbildung 3.31: STM-Strombild des selbstaggregierten Octa(dodecyl)-HBC-cyclophan mit Angabe der Elementarzelle (schwarz) und der Orientierung des Graphitgitters (weiß). Packungsparameter: $|\vec{a}| = (2,71 \pm 0,10) \text{ nm}$, $|\vec{b}| = (1,80 \pm 0,10) \text{ nm}$, Winkel: $\alpha = 33^\circ \pm 3^\circ$, $\beta = 13^\circ \pm 3^\circ$, $\gamma = 74^\circ \pm 3^\circ$, Fläche: $A = (4,69 \pm 0,32) \text{ nm}^2$. STM-Abbildungsparameter: $U_{\text{Probe}} = -1,55 \text{ V}$, $I_{\text{Soll}} = 0,06 \text{ nA}$, $v_{\text{Raster}} = 732 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$, ursprünglicher Rasterbereich $(30 \times 30) \text{ nm}^2$.

turen nur über vergleichsweise kleine Bereiche realisiert sind (Nahordnung). Über weite Bereiche sind die intermolekularen Abstände und Winkel nicht einheitlich und es treten Fehlstellen auf (siehe auch Abbildung 3.32). Darüber hinaus sind die Aufnahmen stark verrauscht. Dies impliziert nicht nur eine hohe Mobilität der Moleküle der gerade abgebildeten Adsorbatschicht sondern auch Wechselwirkungen (Berührungen) der STM-Spitze mit den Molekülen einer sich zusätzlich anlagernden Schicht während der Probenrasterung. Desweiteren besteht die Möglichkeit, daß die STM-Spitze zur Aufrechterhaltung des vorgegebenen Sollstroms in den „schlechter leitenden“ Bereich der Alkylketten eindringt und damit manipulativ auf die molekulare Ordnungsstrukturen einwirkt (siehe auch die Diskussion für das Deca(dodecyl)-C 78 im Abschnitt 3.7.3). Auf der Minutenzeitskala war ein stabiles Abbilden der Molekülanordnungen nicht möglich. Im Vergleich hierzu wurden für das Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC (Abschnitt 3.2) hochgeordnete und einheitlich orientierte Strukturen über mehr als $(100 \times 100) \text{ nm}^2$ beobachtet, wobei Packungsfehler im allgemeinen nicht auftraten.

Die in der Bildunterschrift von Abbildung 3.31 angegebenen Packungsparameter beziehen sich nur auf die nahgeordneten Bereiche. Die hiermit beschriebene Ordnungsstruktur ist also nicht repräsentativ für die gesamte Adsorbatschicht. Die Bestimmung der Packungsparameter erfolgte durch direktes Ausmessen derjenigen

Bereiche, die als einheitlich geordnet beurteilt wurden. Die Bestimmung der Packungsparameter mittels der Fouriertransformation wurde nicht durchgeführt. Ein Vergleich mit der Ordnungsstruktur des Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC (Abbildung 3.2) zeigt, daß die Packungsparameter beider HBC-Systeme im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch sind. Dies erscheint aufgrund des Substitutionsmusters und der Molekülgeometrie plausibel.

Packungsdichte

Bei der Abschätzung des theoretischen Flächenbedarfs eines flach adsorbierten Moleküls wurden die zwei Hexenyl-Linker mit jeweils zwei Methyleinheiten à $0,059 \text{ nm}^2$ berücksichtigt. Die Fläche ergibt sich somit zu $4,79 \text{ nm}^2$. Die experimentell ermittelte Fläche, die einem Molekül in der Adsorbatschicht zur Verfügung steht, beträgt $4,69 \pm 0,32 \text{ nm}^2$. Zwischen dem theoretischen und experimentellen Wert wird eine gute Übereinstimmung festgestellt. Die Molekülanordnung kann als dichte Packung klassifiziert werden. Aufgrund der Identität des Molekülgiters der Aromaten des Octa(dodecyl)-HBC-cyclophan mit dem des Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC ergeben sich neue Interpretationsmöglichkeiten hinsichtlich der beim Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC festgestellten Diskrepanz zwischen theoretischem Flächenbedarf und experimentell bestimmter Fläche der Elementarzelle. Möglicherweise sind mehrere Kettensegmente der am HBC-Gerüst gegenüberliegenden Hexenyl-Substituenten nicht auf dem Substrat adsorbiert. Diese Aussage wird unterstützt durch die Tatsache, daß die terminalen Doppelbindungen rastertunnelmikroskopisch nicht abgebildet werden konnten. Eine mögliche Schlußfolgerung hieraus ist, daß die Adsorption der Doppelbindungseinheiten auf Graphit gegenüber den gesättigten Alkylketten weniger günstig ist.

3.8.3 Mehrfachadsorption

Die in Abbildung 3.32 dargestellten Strom- und Höhenbilder zeigen einen weiteren Ausschnitt des selbstaggregierten Octa(dodecyl)-HBC-cyclophan. Trotz der schlechten Bildqualität aufgrund starken Rauschens wurde eine quantitative Pixelanalyse analog wie beim Deca(dodecyl)-C 78 (Abschnitt 3.7.3) durchgeführt.

Der durchschnittliche Strom des hellen, durch eine Punktlinie abgegrenzten Bereichs in der linken unteren Ecke von Abbildung 3.32 a wurde zu $0,25 \text{ nA}$ bestimmt. Die Analyse ergab ferner, daß eine nicht zu vernachlässigende Anzahl von Bildpixeln den Wert $1,00 \text{ nA}$ aufwies, wobei es sich um die Grenze des zur Verfügung stehenden Meßbereichs handelt. Dieses Phänomen wurde bereits für das Deca(dodecyl)-C 78-System im Bereich der doppelt adsorbierten Aromaten beobachtet. Daher sei hier

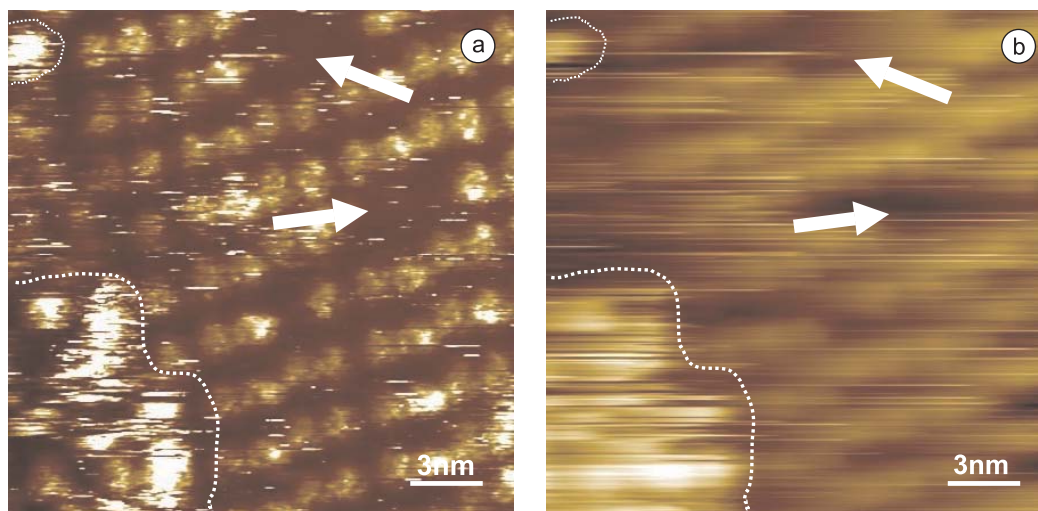


Abbildung 3.32: a) STM-Strombild und b) zugehöriges Höhenbild (*zeitgleich* aufgenommenes Signal) eines weiteren Ausschnitts des selbstaggregierten Octa(dodecyl)-HBC-cyclophan. Die jeweils im linken Bildteil durch weiße Punktlinien abgegrenzten Bereiche geben Anhaltspunkte auf das Vorhandensein einer Doppelschicht. Im Sinne der aromatischen Scheiben handelt es sich folglich um eine Vierfachlage. Darüber hinaus sind nichtbesetzte Substratpositionen zu sehen, die in beiden Bildern dunkel erscheinen (Pfeile). STM-Abbildungsparameter: $U_{\text{Probe}} = -1,75 \text{ V}$, $I_{\text{Soll}} = 0,08 \text{ nA}$, $v_{\text{Raster}} = 732 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$, ursprünglicher Rasterbereich $(30 \times 30) \text{ nm}^2$. Einstellung des Regelkreises: $0,2 \%$ der maximalen Regelgeschwindigkeit.

auf die in diesem Zusammenhang geführte Diskussion im Abschnitt 3.7.3 verwiesen. Das sich unmittelbar rechts vom hellen Bereich anschließende Gebiet ist durch einen mittleren Strom von $0,09 \text{ nA}$ gekennzeichnet. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem vorgegebenen Sollstrom von $0,08 \text{ nA}$. Bildpixel mit dem Wert $1,00 \text{ nA}$ wurden hier nicht registriert. Der dokumentierte Höhenunterschied (Abbildung 3.32 b) zwischen beiden genannten Bereichen beträgt bis zu $\sim 0,4 \text{ nm}$. Wie bereits beim Deca(dodecyl)-C 78 in Abschnitt 3.7.3 ausführlich erläutert wurde, handelt es sich um den von der STM-Spitze in z -Richtung zurückgelegten Weg und nicht um den realen Höhenunterschied der Proben topographie.

Die hier dargelegten Meßergebnisse belegen das Vorhandensein von Doppeladsorptionen, womit im Fall des hier untersuchten Cyclophans hinsichtlich der aromatischen Scheiben Vierfachlagen realisiert wären. Die im Strom- und Höhenbild durch Pfeile markierten Positionen werden als Fehlstellen interpretiert. Prinzipiell ist jedoch nicht auszuschließen, daß an diesen Orten dennoch eine Substratbedeckung durch Aromaten realisiert ist, die aufgrund ihrer tieferen Lage aber nicht aufgelöst werden. Es besteht also die Möglichkeit, daß der überwiegende Teil der hier abgebildeten Adsorbatschicht bereits aus vier gestapelten HBC-Scheiben besteht.

3.8.4 Zusammenfassung

Die vorliegenden Ergebnisse der STM-Untersuchung belegen erneut die Möglichkeit des Abbildens von aromatischen Doppellagen. Die abgebildeten Strukturen sind auf der Minutenzeitskala nicht stabil. Ferner sind die STM-Aufnahmen durch starkes Rauschen gekennzeichnet. Es wird festgestellt, daß innerhalb der Adsorbatschicht lediglich eine Nahordnung realisiert ist. Über weite Bereiche sind die intermolekularen Abstände und Winkel nicht einheitlich und es treten Fehlstellen auf. Das aufgeklärte zweidimensionale Gitter der Aromaten der Nahordnung ist im Rahmen des Meßfehlers identisch mit dem des Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC. Dies ist plausibel aufgrund des Substitutionsmusters und der Molekülgeometrie beider HBC-Systeme.

Außerdem gibt es Anhaltspunkte auf das Vorhandensein von Molekülstapeln bestehend aus mindestens vier HBC-Lagen. Eine generelle Limitierung des STM-Abbildungsvermögens auf Mono- und Doppellagen wäre hiermit widerlegt.

3.9 Hexa(dodecylphenyl)-HBC

3.9.1 Vorstellung des Systems

Das Hexa(dodecylphenyl)-HBC (Abbildung 3.33) zeichnet sich gegenüber dem Hexa(dodecyl)-HBC durch den Einschub einer Phenylgruppe an jeder Verknüpfungsstelle zwischen Alkylkette und HBC-Grundgerüst aus. Zum Vergleich der Strukturformeln beider Systeme siehe auch Abbildung 3.9.

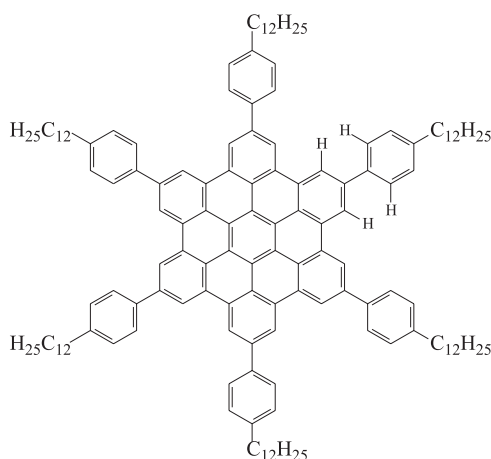


Abbildung 3.33: Chemische Strukturformel des Hexa(dodecylphenyl)-HBC.

Für die eingeschobenen Phenylgruppen ergibt sich eine sterische Wechselwirkung mit der benachbarten HBC-Einheit, die durch jeweils vier Wasserstoffatome verursacht wird. Exemplarisch wurden diese in der chemischen Strukturformel (Abbildung 3.33) explizit angegeben. Es ergab sich die Fragestellung, welche Effekte aus der gegenseitigen Behinderung hinsichtlich der Selbstaggregation und des Molekülkontrasts resultieren. Man kann beispielsweise erwarten, daß die resultierende Verdrehung der Phyleneinheiten bezüglich der HBC-Ebene zu einem vergrößerten Abstand zwischen Substrat und Adsorbat verbunden mit einer eingeschränkten Substrat/Adsorbat-Erkennung führt.

3.9.2 Beschreibung der molekularen Ordnung

Elementarzelle

Die in Abbildung 3.34 gezeigten Ausschnitte einer STM-Aufnahme dokumentieren die Anordnung der Aromaten entlang von Reihen. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Helligkeitsintensität der Aromaten variiert. Diese Intensitätsschwankungen treten nichtperiodisch auf und können auf der Minutenzeitskala stabil abgebildet werden. Eine signifikante Veränderung des Kontrasts in aufeinanderfolgenden STM-Aufnahmen wird nicht beobachtet. Im Gegensatz zu dem periodischen hell/dunkel-Wechsel, wie er beim Octa(dodecyl)-C 60 (Abschnitt 3.6.3) und den hexaalkylsubstituierten HBC-Systemen (Abschnitt 3.3.3) beobachtet wurde, scheint für die Aromaten des Hexa(dodecylphenyl)-HBC eine alleinige Unterscheidung zwischen hell und dunkel nicht ausreichend zu sein: Neben sehr hell und sehr dunkel wiedergegebenen Aromaten werden auch verschiedene Zwischenstufen der Helligkeit erkannt. Da es jedoch nicht bekannt ist, inwieweit diese Schwankungen auf Rauschen zurückzuführen sind, wird auf eine genaue Klassifizierung der verschiedenen Helligkeitsstufen verzichtet.

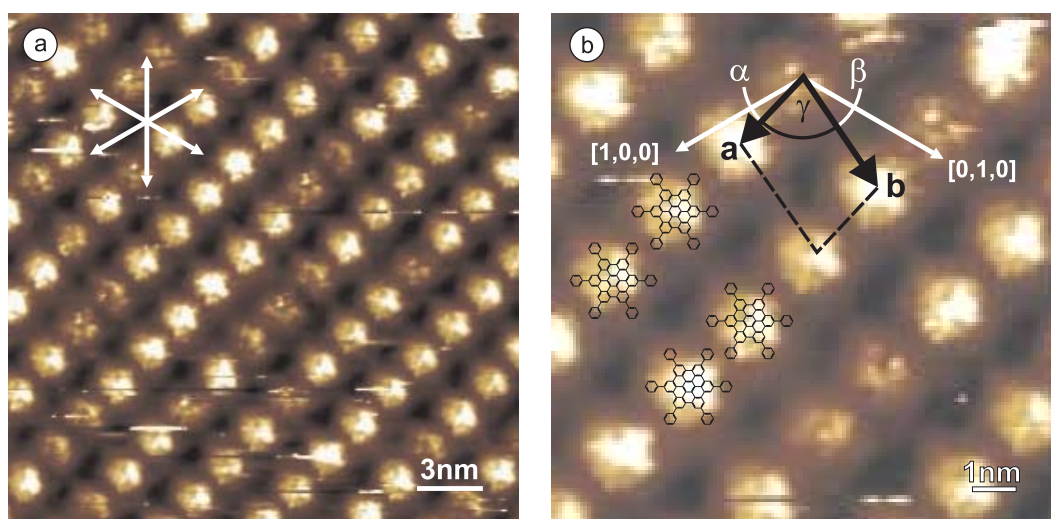


Abbildung 3.34: a) STM-Strombild des selbstaggregierten Hexa(dodecylphenyl)-HBC. b) Vergrößerter Ausschnitt derselben Aufnahme mit Elementarzelle (schwarz) und Verlauf der Graphitachsen (weiß). Die exemplarisch angegebenen chemischen Strukturformeln des HBC-Gerüsts einschließlich der peripheren Phenyleinheiten wurden entsprechend dem Graphitgitter ausgerichtet. Die Phenyleinheiten werden demnach nicht aufgelöst. Packungsparameter: $|\vec{a}| = (2,08 \pm 0,10) \text{ nm}$, $|\vec{b}| = (3,14 \pm 0,05) \text{ nm}$, Winkel: $\alpha = 16^\circ \pm 2^\circ$, $\beta = 26^\circ \pm 2^\circ$, $\gamma = 77^\circ \pm 2^\circ$, Fläche: $A = (6,36 \pm 0,33) \text{ nm}^2$; STM-Abbildungsparameter: $U_{\text{Probe}} = -1,18 \text{ V}$, $I_{\text{Sol}} = 0,25 \text{ nA}$, $v_{\text{Raster}} = 1221 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$, ursprünglicher Rasterbereich $(50 \times 50) \text{ nm}^2$.

Im Rahmen der Meßgenauigkeit erscheinen die Abstände zwischen den Aromaten einheitlich. Insofern wurden die Basisvektoren des Molekülgitters \vec{a} und \vec{b} in der üblichen Weise über die Fourier-Periodizitäten bestimmt. Die Basisvektoren beschreiben eine einfache Reihenstruktur der Aromaten mit einem Molekül pro Elementarzelle. Damit enthält die Elementarzelle allerdings keine Information über das unterschiedliche Tunnelbild der Aromaten. Die Packungsparameter der Ordnungsstruktur sind in der Bildunterschrift von Abbildung 3.34 spezifiziert. Ein Vergleich mit der Elementarzelle des molekularen Gitters des Hexa(tetradecyl)-HBC [21] zeigt auf, daß eine nahezu identische Ordnung der Aromaten vorliegt. Da die Molekülsymmetrie beider Systeme identisch ist und sich die Gesamtlängen der Substituenten nur minimal unterscheiden, trifft dies höchstwahrscheinlich auch auf die Ausrichtung der Alkylketten zu. Gleichzeitig deutet dies auf einen *unwesentlichen* Einfluß der Phenylgruppen auf die Ordnung innerhalb der molekularen Monolage hin. Die Diskussion des Helligkeitsunterschieds im Tunnelbild Aromaten erfolgt im Abschnitt 3.9.3 unter Berücksichtigung von Strukturminimierungen.

Die in Abbildung 3.34 b angegebenen chemischen Strukturformeln zeigen, daß die Phenylsubstituenten selbst nicht aufgelöst werden. Dieses Ergebnis ist ungewöhnlich, da über die Auflösung solcher kleinen aromatischen Strukturen in STM-Experimenten bereits berichtet wurde [31, 51]. Im Vergleich zu den HBC-Systemen ohne Phenylsubstitution (Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC, Hexa(decyl)- und Hexa(dodecyl)-HBC, Deca(dodecyl)-C 84, Octa(dodecyl)-HBC-cyclophan) wird auch festgestellt, daß der Durchmesser der in den STM-Aufnahmen wiedergegebenen aromatischen HBC-Scheiben *nicht* größer erscheint. Auch diese Beobachtung wird ausführlich im Abschnitt 3.9.3 diskutiert.

Packungsdichte

Aufgrund der van der Waals-Konturen benötigt ein flach adsorbiertes Molekül $7,87 \text{ nm}^2$. Die experimentell bestimmte Fläche, die einem Molekül innerhalb des Molekülkristalls zur Verfügung steht, beträgt jedoch nur $6,36 \pm 0,33 \text{ nm}^2$. Gegenüber dem theoretischen Platzbedarf ergibt sich eine Differenz, die den tolerierten Fehlerbereich weit überschreitet. Die Diskrepanz zwischen dem experimentellen und theoretischen Wert beträgt $1,51 \text{ nm}^2$ und ist damit außergewöhnlich groß. Sie entspricht der Fläche von etwa zwei adsorbierten Dodecylketten³¹. Daher erscheint die Annahme plausibel, daß nicht alle Seitenketten bzw. nicht alle Kettensegmente auf dem Substrat adsorbiert sind. Diese könnten in den über der Adsorbatschicht befindlichen Raum zeigen. Es stellt sich jedoch sofort die Frage, ob dies nicht notwendigerweise zu einem räumlichen Konflikt mit der rasternden STM-Spitze führen würde. Der allgemein gültigen Vorstellung zufolge sollte sich die Spitze in einem Abstand von wenigen

³¹Der Flächenbedarf einer Dodecylkette beträgt $0,73 \text{ nm}^2$.

Ångström über die dichtgepackten Moleküle hinwegbewegen. So ist es denkbar, daß die nichtadsorbierten Molekülbestandteile den Prozeß der Datenaufnahme beeinflussen. Bei genauer Betrachtung der in Abbildung 3.34 a gezeigten STM-Aufnahme sind waagrecht und damit in Richtung der Probenrasterung verlaufende Streifen zu erkennen, die auf eine Wechselwirkung zwischen nichtadsorbierten Alkylkettensegmenten und rasternder STM-Spitze zurückgeführt werden könnten. Neben der Störung der Datenaufnahme besteht aber auch die Möglichkeit der Beeinflussung des abzubildenden molekularen Systems durch die rasternde Sonde aufgrund mechanischer und elektronischer Einwirkungen. Diesbezüglich gibt es allerdings keine konkreten experimentellen Hinweise. Eine Beeinträchtigung der molekularen Ordnungsstruktur bzw. eine Destabilisierung des Systems wird offensichtlich nicht hervorgerufen. Dies ließe sich damit erklären, daß die Alkylketten aufgrund ihrer konformativen Flexibilität und den gegenüber der Probenrasterung weitaus höheren Molekülgeschwindigkeiten in der Lage sind, der Bewegung der Spitze auszuweichen.

Die Tatsache, daß ein vergleichsweise großer Anteil der Alkylkettensegmente von der Adsorption auf dem Graphitsubstrat ausgeschlossen ist, unterstützt die Vorstellung von der Dominanz der Aromaten bei der Ausbildung der hochgeordneten Molekülpackungen. Der Alkylpart spielt dennoch eine wichtige Rolle: Er fungiert als Abstandhalter zwischen den Aromaten und wirkt damit mitbestimmend hinsichtlich ihrer Anordnungsmöglichkeiten. So ist es auch denkbar, daß bei einem ungünstigen Substitutionsmuster an der Peripherie der Aromaten die Ausbildung hochgeordneter Adsorbatschichten verhindert wird. Im Gegensatz dazu kann durch entsprechende Variation der Substitution die Selbstaggregation unterstützt und eine Erhöhung der Stabilität der Adsorbatschichten erreicht werden, wie es beispielsweise für das System des Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC diskutiert wurde (Abschnitt 3.2).

3.9.3 Helligkeitsmodulation und Strukturminimierungen

Wie bereits erwähnt, handelt es bei den beobachteten Helligkeitsunterschieden der Aromaten um eine nichtperiodische Kontrastmodulation. Fehladsorptionen³² sind als Ursache zwar nicht auszuschließen, ihr nichtperiodisches Auftreten in einer offenbar hochgeordneten und stabilen Molekülanordnung erscheint jedoch nicht sehr plausibel. Nichtperiodisch variierende Abstände zwischen der Ebene des Graphitgitters und der Fläche des adsorbierten Aromaten aufgrund der eingangs angesprochenen Verdrehung der Phenylsubstituenten stellen ebenso kein überzeugendes Argument dar, wie die Ergebnisse der Strukturminimierungen zeigen.

Kraftfeldbasierte Strukturminimierungen eines einzelnen, auf Graphit adsorbierten Aromaten belegen (Abbildung 3.35), daß aufgrund der sterischen Wechselwirkungen

³²Die Möglichkeiten von Fehladsorptionen wurden in Abschnitt 3.6.3 im Zusammenhang mit der periodischen Helligkeitsmodulation beim Octa(dodecyl)-C 60 ausführlich diskutiert.



Abbildung 3.35: Minimierte Struktur (perspektivische Seitenansicht) des auf Graphit adsorbierten Aromaten des Hexa(dodecylphenyl)-HBC. Die Minimierung erfolgte unter Vorgabe der plausiblen A–B–A-Anordnung ohne Einbeziehung der Dodecylketten. Aufgrund der sterischen Wechselwirkungen sind die peripheren Phenylgruppen gegenüber den benzoiden Subeinheiten des HBC-Grundgerüsts um etwa 18° verdreht. Damit ist auch die HBC-Scheibe nicht ideal planar.

zwischen den gegenüberliegenden Wasserstoffatomen (siehe Strukturformel in Abbildung 3.33) alle Phenylsubstituenten gegenüber dem HBC-Gerüst um annähernd den gleichen Betrag verdreht sind. Der Torsionswinkel³³ beträgt $\sim 18^\circ$. Allerdings repräsentiert dieser Winkel nicht in vollem Maße die Torsion zwischen dem Phenylring und der Ebene des HBC, da lokal die beteiligte benzoide Subeinheit des HBC-Gerüsts durch die sterische Behinderung von einer gegenläufigen Verdrehung betroffen ist. Zum Vergleich: Im freien Molekül (nichtadsorbierter Fall) beträgt der Torsionswinkel $\sim 31^\circ$.

Wie eingangs erwähnt, bestand zunächst die Vermutung, daß wegen der Verdrehung der Phenylsubstituenten der mittlere Abstand der 42 Kohlenstoffatome der HBC-Einheit gegenüber dem Substrat geringfügig größer ist als bei jenen Systemen, die ausschließlich Alkylketten an der Peripherie des HBC-Gerüsts besitzen. Die Bestimmung der Abstände liefert jedoch in beiden Fällen einen Wert von $3,49 \text{ \AA}$. Da also von theoretischer Seite ein Unterschied nicht zu belegen ist und auch experimentell keine Hinweise bezüglich einer eingeschränkten Substrat/Adsorbat-Erkennung³⁴ aufgrund eines vergrößerten Abstands vorliegen, ist es sinnvoll auszuschließen, daß innerhalb des Hexa(dodecylphenyl)-HBC-Systems unterschiedliche Abstände zwischen Aromat und Graphit realisiert sind.

Zusätzliche Interpretationsmöglichkeiten für die nichtperiodische Helligkeitsmodulation ergeben sich, wenn das Vorliegen mindestens einer weiteren Adsorbatschicht zugelassen wird, die—wie die vorangegangenen Abschnitte 3.7.3 und 3.8.2 gezeigt haben—generell möglich ist und demzufolge auch für das vorliegende System in Betracht gezogen werden muß. Eine solche Annahme wird durch die in der Literatur beschriebene Ausbildung kolumnarer, flüssigkristalliner Phasen unterstützt [75], in denen die Aromatenebenen aufgrund von attraktiven π – π -Wechselwirkungen in übereinander gestapelter Form vorliegen. Die Auswertung der STM-Höhendaten (nicht gezeigt), die zeitgleich mit den Strombildern (Abbildung 3.34) aufgezeichnet wurden,

³³Der Torsionswinkel ist über die zwei Kohlenstoffatome definiert, die die verknüpfende Einfachbindung zwischen dem Phenylring und der HBC-Scheibe bilden, und über die zwei Kohlenstoffe in unmittelbarer Nachbarschaft zur Einfachbindung.

³⁴Die ausgebildete Reihenstruktur liegt in definierter Weise auf dem Graphitgitter.

ergaben Höhenunterschiede zwischen den hell und dunkel abgebildeten Aromaten, die im Bereich von 0,4 Å bis 0,6 Å liegen³⁵. Im Vergleich zum Deca(dodecyl)-C 78, für das an bestimmten Positionen der Molekülschicht zusätzlich adsorbierte Aromaten nachgewiesen wurden (Abschnitt 3.7.3), sind die hier dokumentierten Höhenunterschiede weniger stark ausgeprägt. Daher ist die unterschiedliche Helligkeit der Aromaten wahrscheinlich nicht auf unterschiedliche Stapelhöhen im Sinne der Anzahl der pro Stapel involvierten Aromaten zurückzuführen. Beim Vorliegen einer Mehrfachadsorption sollten die ausgebildeten Molekülstapel also gleich viele Aromaten enthalten.

Das Ergebnis der Strukturminimierung eines auf Graphit adsorbierten Zweierstapels (ohne Einbeziehung der Dodecyl-Seitenketten) zeigt, daß die Aufeinanderschichtung der Aromatenebenen über eine Anordnung der HBC-Scheiben realisiert wird, in der die HBC-Scheiben verdreht zueinander liegen (Abbildung 3.36 a). Dies erscheint aufgrund der Anwesenheit der peripheren Phenylgruppen, die aus der HBC-Ebene herausgedreht sind, verständlich. Die plausible Anordnung hingegen wäre eine lateral versetzte, analog zur A–B-Stapelweise im Graphit. Die Strukturminimierungen ergeben ferner, daß sich die Stapelung der Aromaten nicht in einer einzigen Anordnungsmöglichkeit erschöpft. Es konnte eine zweite Stapelweise identifiziert werden (Abbildung 3.36 b), die sich hinsichtlich ihrer potentiellen Energie von der ersten nicht unterscheidet. Strukturell unterscheiden sich beide Stapel darin, wie die Molekülzentren der übereinandergeschichteten aromatischen Scheiben zueinander liegen und um welchen Winkel die Aromaten zueinander verdreht sind. Während in der

³⁵Experimentelle Randbedingung: Der Wert für die Regelgeschwindigkeit (*Loop Gain*) im Display der STM-Steuerungssoftware SCALA 3.1 [43] betrug 0,6 % der maximalen Regelgeschwindigkeit.

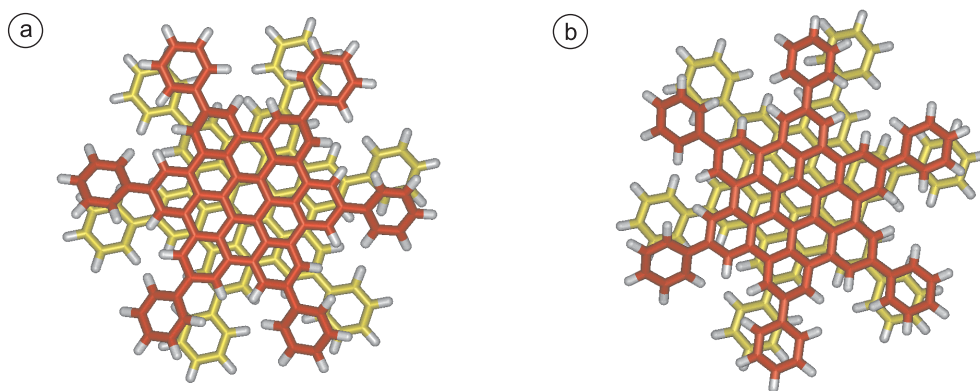


Abbildung 3.36: a) und b): Zwei verschiedene Stapelmöglichkeiten der Aromaten des Hexa(dodecylphenyl)-HBC, die per Strukturminimierung aufgeklärt wurden (Zweierstapel jeweils auf Graphit adsorbiert, keine Einbeziehung der Dodecylketten). Unter Berücksichtigung thermischer Anregungen ($k_B T$) sind beide Aromatenstapel energetisch identisch.

einen Struktur die HBC-Scheiben annähernd zentriert gestapelt sind, ist in der anderen ein geringfügiger Versatz realisiert. In beiden Fällen sind die HBC-Scheiben jedoch so weit gegeneinander verdreht, daß die Phenylsubstituenten nicht mehr direkt übereinander liegen. Eine weitere Untersuchung mittels kraftfeldbasierter Methoden zur Identifikation zusätzlicher Stapelweisen wurde nicht durchgeführt, da keine gesicherten Erkenntnisse darüber vorliegen, inwiefern die gewählte theoretische Methode adäquat zur Beschreibung dieser aromatischen Systeme und damit zu Vorhersage bestimmter Ordnungsstrukturen ist. Vergleichende Strukturminimierungen an unsubstituierten HBC-Scheiben lassen beispielsweise erkennen, daß hier ebenso eine Verdrehung innerhalb des Zweierstapels verwirklicht wird. Dieses Ergebnis steht aber nicht im Einklang mit den Ergebnissen der 3D-Kristallstrukturanalyse [53, 76], die versetzte Anordnungen aufzeigen.

Dennoch soll die weitere Diskussion von einer verdrehten Anordnung der Aromaten innerhalb des Molekülstapels ausgehen. Die im STM nichtaufgelösten peripheren Phenyleinheiten können als Bestätigung dieser Hypothese gewertet werden. Da diese entlang der Stapelachse nicht übereinander liegen, ist über die Phenylgruppen keine durchgängige elektronische Kopplung der π -Systeme in z -Richtung gewährleistet. Im STM-Experiment spiegelt sich diese Tatsache in einer geringeren Tunnelwahrscheinlichkeit wieder, so daß die Phenylringe unaufgelöst bleiben. Außerdem belegen die Strukturminimierungen, daß die Phenylgruppen der zweiten Molekülschicht eine Verdrehung gegenüber der HBC-Ebene aufweisen, die nahezu der Verdrehung im isolierten Molekül entspricht. Aufgrund dieser ausgeprägten Verdrehung sollten die aromatischen π -Systeme der Phenyl- und der HBC-Einheit vollständig voneinander entkoppelt sein (keine π -Konjugation). Bei einer elektronischen Kopplung zwischen beiden Teilsystemen wäre es hingegen denkbar gewesen, daß der Weg des tunnelnden Elektrons ausgehend vom Graphit³⁶ einen Pfad über die übereinanderliegenden HBC-Einheiten findet, in die periphere Phenylgruppe übergeht und schließlich von dort zur Spitze tunnelt. In diesem Fall hätte also auch über den Phenyleinheiten ein höherer Tunnelstrom aufgezeichnet werden müssen.

Wie die Strukturminimierungen aufgezeigt haben, ist die Stapelung der HBC-Einheiten nicht nur auf *eine* Anordnungsweise begrenzt, somit sind elektronisch unterscheidbare Stapel die Konsequenz. Dies schließt für verschiedene Stapel auch die Möglichkeit mit ein, daß bei gleicher Anzahl aufeinander liegender Moleküle—in Abhängigkeit von der Anordnungsweise—unterschiedliche Gesamthöhen erreicht werden. Diese topographischen Unterschiede könnten gering, aber ebenso signifikant für unterschiedliche Tunnelwahrscheinlichkeiten sein.

Zusammenfassend läßt sich das gesamte Szenario wie folgt beschreiben: Die ausge-

³⁶Aufgrund des eingestellten negativen Probenpotentials ist die Tunnelrichtung von der Probe zur Spitze. Durch Umkehr der Polarität der am Tunnelspalt angelegten Spannung wäre auch ein Stromfluß in entgegengesetzter Richtung möglich.

prägte Substrat/Adsorbat-Erkennung führt zunächst zur Ausbildung einer hochgeordneten Monolage, die durch eine definierte Ausrichtung der Aromaten und des gesamten Molekülgitters gegenüber der Gitterstruktur des Graphits charakterisiert ist. In dieser Monolage besetzen alle Aromaten äquivalente Substratpositionen, was sie elektronisch ununterscheidbar macht. Die Monolage bietet die Möglichkeit zur Adsorption weiterer Moleküle. Dabei adsorbieren die HBC-Einheiten der nachfolgenden Schicht auf den aromatischen Positionen der bereits vorhandenen Monolage, sie orientieren sich also an der vorhandenen Ordnungsstruktur. Die Wechselwirkungen zwischen der ersten und zweiten Moleküllage unterscheiden sich jedoch von den Wechselwirkungen an der Grenzfläche zum Graphit. Eine perfekte Kopie der ersten Molekülschicht ist somit nicht möglich. Aufgrund der peripheren Phenylgruppen müssen die Aromatenebenen der zweiten Schicht geringfügig rotierte und leicht versetzte Positionen gegenüber der darunterliegenden HBC-Einheit einnehmen. Dies erfolgt jedoch nicht einheitlich. Es sind verschiedene Stapelweisen möglich, die sich hinsichtlich ihrer Stabilität kaum unterscheiden. Sie sind daher nahezu gleichberechtigt und treten statistisch auf. Für die nicht einheitlich ausgebildeten Molekülstapel ergeben sich elektronische Unterschiede, die sich in veränderten Tunnelraten widerspiegeln. Der Alkylbereich arrangiert sich entsprechend der Position der Aromaten. Eine Einflußnahme der Alkylketten auf die jeweilige Adsorptionsposition des Aromaten ist aufgrund sterischer Wechselwirkungen aber nicht auszuschließen. So ist es beispielsweise denkbar, daß im Fall *chiraler* Alkylsubstituenten eine definierte Ordnung in z -Richtung induziert wird, die entweder zu einem einheitlichen Kontrast aller Aromaten oder zu einer periodischen Helligkeitsmodulation führt. Aus den nicht zentriert gestapelten HBC-Einheiten des Hexa(dodecylphenyl)-HBC ergeben sich innerhalb der x, y -Ebene statistisch variierende Abstände zwischen den HBC-Scheiben. Diese lassen sich aufgrund der Strukturverbreiterung im STM und des unterschiedlichen Kontrasts nicht auflösen bzw. bestimmen. Die fouriertechnische Auswertung der STM-Daten liefert ein gemittelttes Bild und reflektiert letztendlich die ideal periodischen Positionen der Aromaten in der ersten Schicht. Die Anzahl der pro Stapel involvierten Moleküle ist einheitlich, ihr Absolutwert kann nicht angegeben werden. Es ist denkbar, daß bereits bei einer Stapelhöhe von zwei Molekülen mehrere verschiedenartige Anordnungsweisen realisiert werden, die eine Reihe unterschiedlicher Helligkeitsstufen im Tunnelbild der Aromaten verursachen. Aus diesem Grund sollte mindestens eine Zweifachlage der Moleküle vorliegen. Es ist weiterhin anzunehmen, daß mit zunehmender Stapelhöhe die Ordnung in z -Richtung abnimmt, Fehlstellen und andere Packungsfehler sollten wahrscheinlicher werden.

Da es nicht gelungen ist, einen *eindeutigen* Beweis für das Vorliegen einer Mehrfachlage zu erbringen, sei abschließend ein STM-Experiment vorgeschlagen, das zeigen könnte, daß die beobachtete nichtperiodische Helligkeitsmodulation nicht notwendigerweise auf unterschiedlich gestapelte Aromaten zurückzuführen ist. Es müßten Tunnelbedingungen gefunden werden, für die es möglich ist, stabil die nichtperiodische Helligkeitsmodulation abzubilden und zeitgleich auch das darunterliegende

Graphitgitter aufzulösen. Da nicht zu erwarten ist, daß die Auflösung des Graphitgitters bei einer molekularen Mehrfachlage möglich ist, wäre damit gezeigt, daß bereits eine Monolage der Aromaten zu der hier beschriebenen Helligkeitsmodulation führt. Dies ist beispielsweise für den periodischen hell/dunkel-Wechsel in der Dimer-Reihenstruktur des Hexa(dodecyl)-HBC (Abbildung 3.10 d) gelungen.

3.9.4 Zusammenfassung

Das Hexa(dodecylphenyl)-HBC bildet eine einfache Reihenstruktur aus, die nahezu identisch mit der des Hexa(tetradecyl)-HBC ist. Beide HBC-Systeme unterscheiden sich hinsichtlich der Länge ihrer peripheren Substituenten kaum voneinander. Dies impliziert einen unwesentlichen Einfluß der Phenylgruppen auf den Ordnungsprozeß innerhalb der Monoschicht. Obwohl mittels Strukturminimierungen ein vergrößerter Abstand zwischen Graphitoberfläche und HBC-Ebene aufgrund der verdrehten Phenylgruppen nicht nachgewiesen wird, kann eine Abstandsvergrößerung für das reale Molekülsystem nicht vollständig ausgeschlossen werden. Sollte eine Erhöhung der HBC-Ebene gegenüber dem Graphit tatsächlich verwirklicht sein, hat dies aber keinen Einfluß auf die Erkennung zwischen Substrat und Adsorbat.

Die in der Adsorbatschicht pro Molekül zur Verfügung stehende Substratfläche ist deutlich kleiner als der Flächenbedarf eines Moleküls. Folglich sind nicht alle Alkylkettenfragmente auf dem Graphitgitter adsorbiert. Streifen in der STM-Aufnahme können als Hinweis auf Wechselwirkungen zwischen STM-Spitze und nichtadsorbierten Alkylketten während der Probenrasterung gewertet werden.

Die nichtperiodische Helligkeitsmodulation erscheint ungewöhnlich bei einer hochgeordneten molekularen Monolage, da es zwischen den Molekülen keine elektronischen Unterschiede geben sollte bzw. diese—falls vorhanden—periodisch auftreten würden. Eine Erklärung der beobachteten Kontrastunterschiede gelingt über das Zulassen mindestens einer zweiten Adsorbatschicht auf den molekularen Positionen der ersten Schicht. Die Reproduktion des Packungsmusters durch die zweite Moleküllage ist jedoch nicht perfekt. Aufgrund unterschiedlich realisierter Stapelweisen, die energetisch nahezu gleichberechtigt sind und statistisch auftreten, werden elektronische und möglicherweise auch topographische Unterschiede induziert, die im STM sichtbar werden.

3.10 Mono(*tert.*-butyl)-penta(dodecyl)-HBC

3.10.1 Vorstellung des Systems

Wie der Strukturformel in Abbildung 3.37 zu entnehmen ist, läßt sich das Mono(*tert.*-butyl)-penta(dodecyl)-HBC formal aus dem Hexa(dodecyl)-HBC ableiten (Abschnitt 3.3.1), indem eine der sechs Dodecyl-Seitenketten durch eine *Tert.*-Butylgruppe ersetzt wird. Dieser Alkylrest stellt aufgrund seines Raumbedarfs einen sterisch außergewöhnlich anspruchsvollen Substituenten dar. Sterische Aspekte wurden zuvor beim Hexa(dodecylphenyl)-HBC (Abschnitt 3.9) diskutiert.

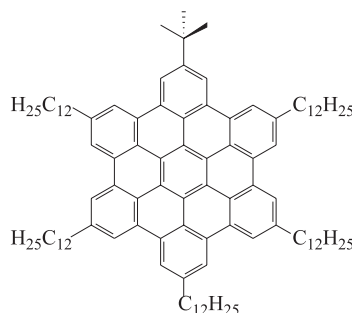


Abbildung 3.37: Chemische Strukturformel des Mono(*tert.*-butyl)-penta(dodecyl)-HBC.

Es stellte sich auch hier die Frage, ob Effekte hinsichtlich der Selbstaggregation beobachtet werden können, die sich auf die Anwesenheit des sterisch anspruchsvollen Substituenten zurückführen lassen. Da das aromatische HBC-Gerüst in unmittelbarer Nähe zur *Tert.*-Butylgruppe vermutlich nicht vollständig planar auf dem Graphitgitter adsorbieren kann, wurde für diesen Bereich des Aromaten ein deutlich veränderter Tunnelstrom erwartet.

Wie die im folgenden präsentierten STM-Aufnahmen zeigen, werden für die Aromaten durchaus Helligkeitsunterschiede beobachtet und zusätzlich auch interne Strukturen aufgelöst. Da aber die zur Verfügung stehenden Daten keine eindeutigen Schlußfolgerungen hinsichtlich einer einseitigen Anhebung der HBC-Scheiben zulassen, werden sich die Ausführungen zum Mono(*tert.*-butyl)-penta(dodecyl)-HBC auf die Beschreibung und Diskussion der verschiedenen Packungsstrukturen beschränken. Die bereits erwähnten internen Strukturen, die bei hoher Bildauflösung ein für das HBC-Gerüst charakteristisches Muster ergeben, werden ausführlich im Kapitel 5 behandelt.

3.10.2 Reihen- und Rosettenstruktur

Elementarzellen und Packungsdichten

Die Reihen- und die Rosettenstruktur (Abbildung 3.38 a und b) sind von den für das Mono(*tert.*-butyl)-penta(dodecyl)-HBC beobachteten Packungsmustern diejenigen, in denen die molekulare Ordnung nicht nur auf wenige Quadratnanometer begrenzt ist. Aus diesem Grund werden beide Strukturen in der üblichen Weise durch die Angabe ihrer Elementarzellen beschrieben. Die jeweiligen Elementarzellenparameter, die über die Fouriertransformation der STM-Bilder bestimmt wurden, sind in der Bildunterschrift angegeben.

Der theoretische Platzbedarf eines flach adsorbierten Mono(*tert.*-butyl)-penta(dodecyl)-HBC beträgt $5,48 \text{ nm}^2$. In der Reihenstruktur steht jedem Molekül eine Fläche von $4,34 \pm 0,28 \text{ nm}^2$ zur Verfügung, in der Rosettenstruktur $4,6 \pm 0,3 \text{ nm}^2$. Aufgrund der vorhandenen Diskrepanzen gegenüber dem theoretischen Flächenwert muß davon ausgegangen werden, daß in beiden Packungsordnungen nicht alle Alkyl-

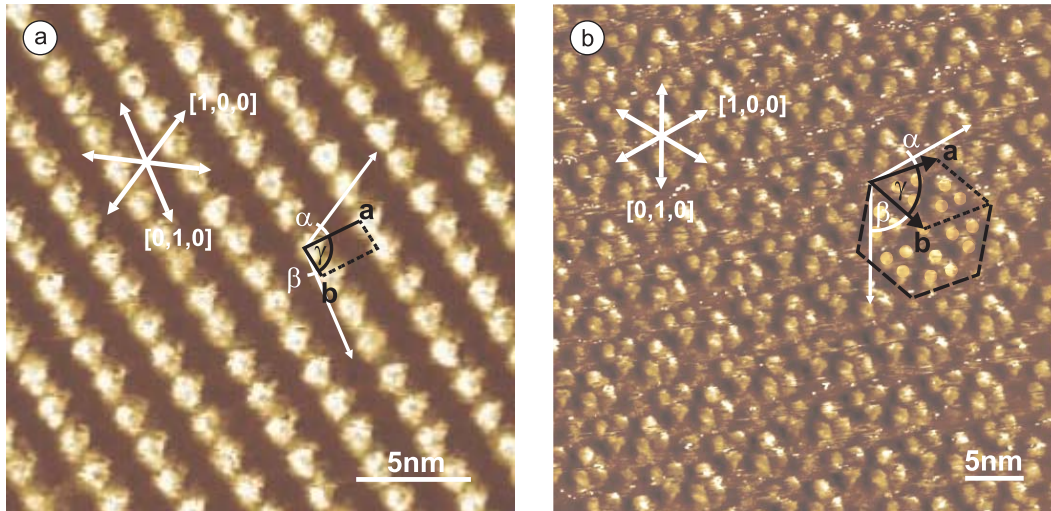


Abbildung 3.38: STM-Strombilder des selbstaggregierten Mono(*tert.*-butyl)-penta(dodecyl)-HBC mit Angabe der Elementarzellen (schwarz) und Spezifikation der Graphitgitterorientierung (weiß): a) Reihenstruktur und b) Rosettenstruktur. Zur besseren Erkennbarkeit der Rosettenstruktur wurden exemplarisch die entsprechenden Positionen der Aromaten hervorgehoben. Die Packungsparameter: a) $|\vec{a}| = (2,65 \pm 0,10) \text{ nm}$, $|\vec{b}| = (1,65 \pm 0,08) \text{ nm}$, Winkel: $\alpha = 27^\circ \pm 4^\circ$, $\beta = 10^\circ \pm 4^\circ$, $\gamma = 83^\circ \pm 4^\circ$, Fläche: $A = (4,34 \pm 0,28) \text{ nm}^2$; b) $|\vec{a}| = (6,1 \pm 0,2) \text{ nm}$, $|\vec{b}| = (6,1 \pm 0,2) \text{ nm}$, Winkel: $\alpha = 10^\circ \pm 2^\circ$, $\beta = 50^\circ \pm 2^\circ$, $\gamma = 60^\circ \pm 2^\circ$, Fläche: $A = (32,2 \pm 2,1) \text{ nm}^2$; STM-Abbildungsparameter (a/b): $U_{\text{Probe}} = -1,04/-1,12 \text{ V}$, $I_{\text{Soll}} = 0,09/0,10 \text{ nA}$, $v_{\text{Raster}} = 1085/1085 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$, ursprünglicher Rasterbereich $(50 \times 50)/(50 \times 50) \text{ nm}^2$.

kettensegmente auf dem Substrat adsorbiert sind. Weitere Ausführungen zur Reihenstruktur sollen an dieser Stelle nicht erfolgen.

Charakteristisch für die Rosettenstruktur ist die Ausbildung von Trimeren in Form gleichseitiger³⁷ Dreiecke. Jeweils sechs dieser Aggregate sind ringförmig um ein zentrales Einzelmolekül angeordnet, wobei die Dreiecksspitzen auf dieses Zentralmolekül zuweisen. Den Abständen innerhalb des Trimers zufolge sollten die *Tert.*-Butylgruppen in die Mitte der gleichseitigen Dreiecksstruktur weisen. Demgegenüber könnte die Ausrichtung der *Tert.*-Butylgruppe des zentralen Einzelmoleküls weniger definiert sein. Die resultierenden Struktureinheiten mit 21 Molekülen (Rosetten) sind in hexagonaler³⁷ Weise angeordnet. Die Beschreibung der Packung läßt sich jedoch auch auf eine kleinere Struktur—wiederum hexagonal—reduzieren. Die zur Beschreibung herangezogenen Vektoren \vec{a} und \vec{b} sind gleich groß und schließen einen Winkel von 60° ein. Wie der in Abbildung 3.38 b angegebenen Elementarzelle zu entnehmen ist, stimmen die Elementarzellenvektoren nicht mit den Richtungen der Graphitachsen überein, so daß es sich als notwendig erweist, die Winkel α und β zu quantifizieren. Die beschriebene Elementarzelle enthält sieben Moleküle. Zur Positionsangabe der sechs Moleküle, die sich innerhalb der Elementarzelle befinden, müßten weitere Vektoren definiert werden, worauf jedoch verzichtet wird. Im Bedarfsfall lassen sich die Abstände zwischen den Aromaten in der STM-Aufnahme mit Hilfe der bereitgestellten Skalierung bestimmen.

Es ist zu bemerken, daß die Rosettenstruktur nicht frei von Packungsfehlern ist und die Beschreibung als hexagonale Struktur lediglich eine idealisierte Darstellung ist. So gibt es Versetzungen im Molekülgitter, die bevorzugt entlang der Verbindungslinien zwischen den zentralen Einzelmolekülen beobachtet werden. Dies sind im allgemeinen auch die Bereiche, die von stärkerem Rauschen betroffen sind und damit auf molekulare Mobilität während der Bildaufnahme hinweisen. Außerdem können Fehlstellen identifiziert werden, bei denen die Position des zentralen Moleküls unbesetzt ist. In diesen Fällen scheint die ringförmig angeordnete Struktur aus Trimeren in sich zusammenzufallen.

Besonders interessant ist die Tatsache, daß die Rosettenstruktur zuvor für das Monobrom-penta(dodecyl)-HBC nachgewiesen wurde [67]. Die Ausbildung der Trimere wurde dort auf Dispersionskräfte zwischen den Bromatomen zurückgeführt. Da im Fall des Mono(*tert.*-butyl)-penta(dodecyl)-HBC attraktive Wechselwirkungen dieser Art fehlen, weist die hier beobachtete Rosettenstruktur auf eine Dominanz rein sterischer Effekte hin. Demnach wird die hexagonale Kristallsymmetrie beim Mono(*tert.*-butyl)-penta(dodecyl)-HBC vorrangig über die Geometrie der Packungsbausteine und die Erfüllung der Forderung, dichte Molekülpackungen auszubilden, bestimmt.

³⁷im Rahmen der Meßgenauigkeit

3.10.3 Weitere Packungsstrukturen

Überblick

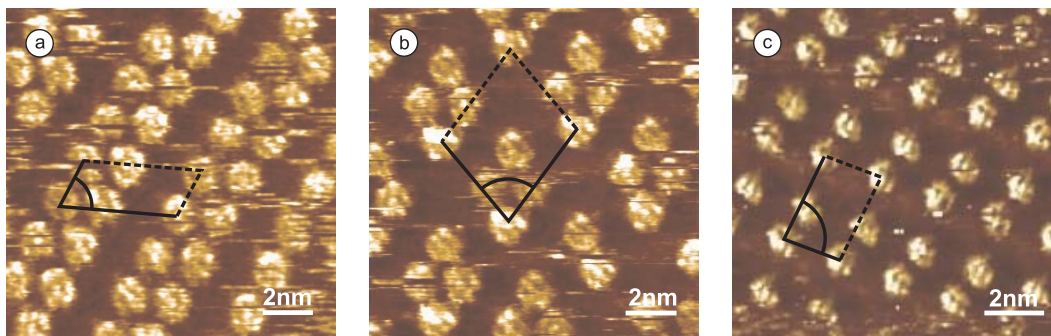


Abbildung 3.39: STM-Strombilder des selbstaggregierten Mono(*tert.*-butyl)-penta(dodecyl)-HBC: a) Doppelreihen-Struktur, b) Karo-Struktur, c) Dimerreihen-Struktur mit jeweils angedeuteten Elementarzellen. Wegen mangelnder Reproduzierbarkeit der Packungsparameter dieser Ordnungsstrukturen wird auf ihre Quantifizierung und die Angabe der Graphitgitterorientierung verzichtet. STM-Abbildungsparameter (a/b/c): $U_{\text{Probe}} = -0,95/-0,92/-1,11 \text{ V}$, $I_{\text{Soll}} = 0,09/0,09/0,15 \text{ nA}$, $v_{\text{Raster}} = 1464/1302/1085 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$, ursprünglicher Rasterbereich $(60 \times 60)/(40 \times 40)/(50 \times 50) \text{ nm}^2$.

Neben der einfachen Reihenstruktur und der Rosettenstruktur wurden für das Mono(*tert.*-butyl)-penta(dodecyl)-HBC drei weitere 2D-Molekulkristalle identifiziert, die entsprechend der molekularen Anordnungen als Doppelreihen-, Karo- und Dimerreihen-Struktur bezeichnet werden können. Die STM-Aufnahmen sind in Abbildung 3.39 dargestellt. Die dokumentierten Ordnungsstrukturen sind auf den jeweils gewählten Bildausschnitt begrenzt. Obwohl die deutlich aufgelösten Konturen der Aromaten eine Fixierung der Moleküle auf dem Substrat indizieren, sind die gezeigten Molekülanordnungen auf der Minutenzeitskala nicht stabil. Es finden Positionsveränderungen und Strukturumwandlungen statt. Aus diesem Grund liegen für die vorgestellten Molekülanordnungen keine reproduzierten Ergebnisse hinsichtlich ihrer Orientierungen gegenüber dem Graphitsubstrat vor. Dies trifft auch für die Längen der Molekülgitterbasisvektoren \vec{a} und \vec{b} sowie für den von ihnen jeweils eingeschlossenen Winkel γ zu. In Analogie zu anderen HBC-Systemen sollte aber auch hier jeder Molekulkristall in spezifischer Weise nach dem Graphitgitter ausgerichtet sein, geringfügige Abweichungen bzw. Variationen aufgrund einer möglicherweise flachen Potentialhyperfläche sind jedoch nicht auszuschließen.

Abbildung 3.40 gibt einen größeren Ausschnitt des selbstaggregierten Mono(*tert.*-butyl)-penta(dodecyl)-HBC wieder. Geordnete Strukturen wie die zuvor beschriebene Reihen-, Doppelreihen-, Karo- und Dimerreihen-Struktur lassen sich hierin lokalisieren, ansatzweise auch die Rosettenstruktur. Der STM-Aufnahme ist zu

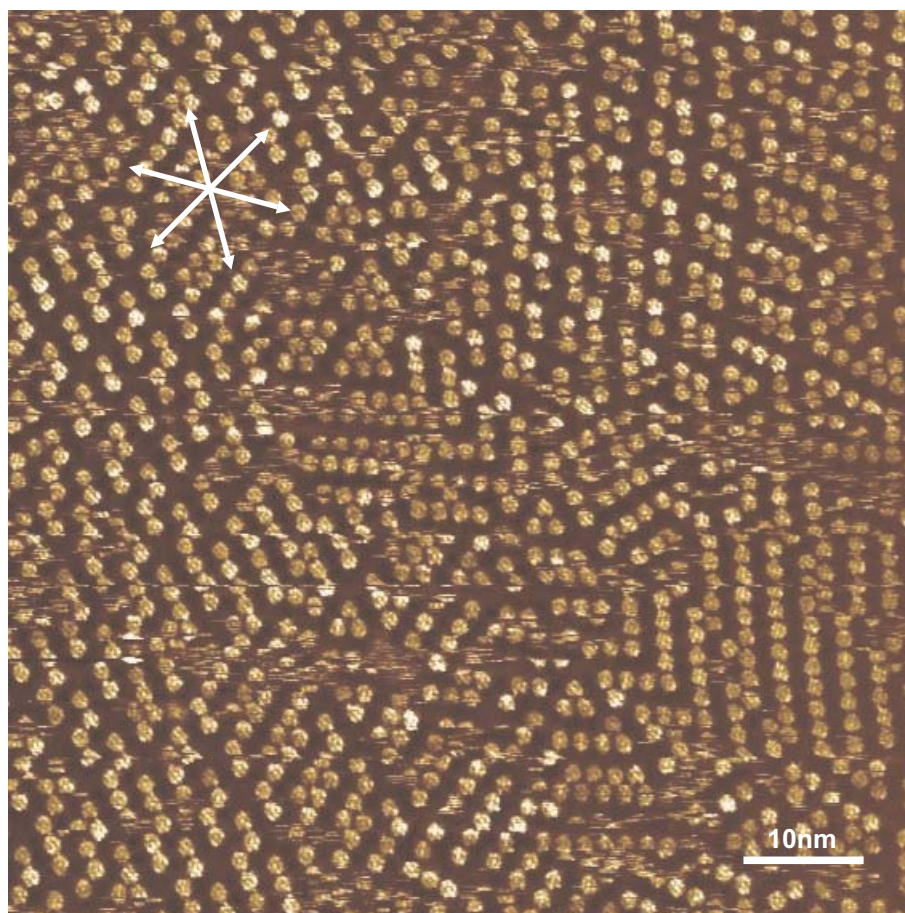


Abbildung 3.40: STM-Strombild des selbstaggregierten Mono(*tert.*-butyl)-penta(dodecyl)-HBC. Die Ausbildung einer bestimmten Ordnungsstruktur beschränkt sich auf wenige Quadratnanometer (Nahordnung). Die gezeigte Strukturvielfalt ist nahezu einzigartig. Auf der Minutenskala finden stetig Umorientierungen der Moleküle statt. STM-Abbildungsparameter: $U_{\text{Probe}} = -0,90 \text{ V}$, $I_{\text{Soll}} = 0,08 \text{ nA}$, $v_{\text{Raster}} = 1302 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$, ursprünglicher Rasterbereich $(80 \times 80) \text{ nm}^2$.

entnehmen, daß es sich um Nahordnungsphänome handelt, die jeweils auf wenige Quadratnanometer beschränkt sind. Der überwiegende Teil der abgebildeten Adsorbatschicht stellt eine Mischung der oben genannten Strukturen dar.

Abschätzung der Packungsdichten

Wenngleich durch die geringe Ausdehnung und die eingeschränkte Stabilität der oben beschriebenen Ordnungsstrukturen eine präzise Bestimmung der Elementarzellenparameter nicht möglich war, wird im folgenden für jede Molekülanordnung

ein abgeschätzter Wert für die pro Molekül zur Verfügung stehende Fläche angegeben: $\sim 3,9 \text{ nm}^2$ (Doppelreihe), $\sim 4,7 \text{ nm}^2$ (Karo) und $\sim 6,0 \text{ nm}^2$ (Dimer).

Den Zahlen nach zu urteilen ist lediglich für die Dimerreihen-Struktur die Möglichkeit der vollständigen molekularen Adsorption auf dem Graphitgitter gegeben. Der ermittelte Wert für die Karo-Struktur entspricht etwa dem Wert der Rosetten- bzw. der einfachen Reihenstruktur. Da für diese Packungen bereits die Vermutung geäußert wurde, daß nicht sämtliche Alkylkettensegmente auf dem Substrat adsorbiert sind, ist dies für die Karo-Struktur ebenso zu formulieren. Dies wird in weit größerem Umfang auch für die Doppelreihen-Struktur zutreffen. Schon allein wegen der dichten Anordnung der Aromaten in dieser Struktur ist es gerechtfertigt anzunehmen, daß *komplette* Alkylketten von der Adsorption ausgeschlossen sind und in den Raum oberhalb der Adsorbatschicht ragen.

3.10.4 Diskussion

Die für das Mono(*tert.*-butyl)-penta(dodecyl)-HBC beobachtete Anzahl der 2D-Molekülkristallmodifikationen ist außergewöhnlich hoch. Es wurden fünf Polytypen beschrieben, wobei kein Anspruch auf Vollständigkeit besteht. Die Existenz dieser verschiedenen Ordnungsstrukturen vermittelt einen Eindruck davon, wie vielfältig die Anordnungsmöglichkeiten der molekularen Packungsbausteine sein können und wie schwierig es demzufolge auch in Zukunft bleiben wird, Ordnungsstrukturen vorherzusagen bzw. zielgerichtet molekulare Architekturen aufzubauen.

Offenbar wirkt sich die Anwesenheit der *Tert.*-Butylgruppe störend auf die Ausbildung großflächig einheitlicher Ordnungsstrukturen aus, so daß mehrere koexistierende Packungsmuster daraus resultieren. Dies impliziert eine vergleichsweise flache Gestalt der Potentialhyperfläche mit einer Vielzahl von gleichberechtigten Strukturminima und kleinen, sie verbindenden Potentialbarrieren³⁸.

Die Tatsache, daß nicht alle Alkylkettenabschnitte am Aufbau der 2D-Molekülkristalle beteiligt sind, weist erneut auf die Dominanz der Aromaten bei der Strukturbildung hin. Außerdem läßt sich hieraus schließen, daß die Packungsdichten, die an der *unmittelbaren* Grenzfläche zum Graphit innerhalb des Alkylbereichs vorliegen³⁹, nahezu identisch und unabhängig von der jeweiligen Ordnungsstruktur sind. So besteht auch die Vermutung, daß stets ein gewisser permanenter Freiraum innerhalb der Adsorbatschicht existiert, der die Beweglichkeit der adsorbierten und thermisch angeregten Alkylketten bei Umgebungsbedingungen (Raumtemperatur) ermöglicht. Insofern sollten diese Freiräume eine notwendige Voraussetzung für die Stabilität der

³⁸Siehe hierzu auch die im Abschnitt 3.3.4 geführte Diskussion zu Packungsstabilitäten.

³⁹Die nichtadsorbierten Kettenabschnitte werden hierbei nicht betrachtet.

Packungsstrukturen darstellen und es ist daher anzunehmen, daß dies ebenso für die anderen in dieser Arbeit untersuchten alkylsubstituierten PAHs zutrifft. Dies bedeutet, daß selbst für den Fall, in dem eine Übereinstimmung zwischen Flächenbedarf und im Molekulkristall bereitstehender Fläche festgestellt wurde, ein bestimmter Freiraum innerhalb der Adsorbatschicht verbleibt, der sich aus nichtadsorbierten Kettensegmenten ergibt⁴⁰.

Im Gegensatz zu der soeben geführten Diskussion sollte in den hochgeordneten 2D-Molekulkristallen reiner Alkane generell eine geringfügig höhere Dichte realisiert sein. Die thermischen Bewegungen der Ketten könnten hier soweit unterdrückt sein, daß Konformationsänderungen im Prinzip nicht mehr stattfinden. Dies ließe sich auf besser optimierte van der Waals-Wechselwirkungen zurückführen, die eine größere Energieabsenkung des molekularen Systems ermöglichen. Bei den alkylsubstituierten PAHs hingegen sind die Anordnungsmöglichkeiten der Alkylketten in großem Maße von den Adsorptionspositionen der Aromaten abhängig. Eine perfekte, parallele Ausrichtung der Ketten ist somit nicht zu verwirklichen. Da das System dennoch bestrebt ist, einen Zustand minimaler Freier Enthalpie einzunehmen, werden Konformationsänderung zur Erhöhung der Entropie des molekularen Systems zugelassen ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$).

3.10.5 Zusammenfassung

Für das Mono(*tert.*-butyl)-penta(dodecyl)-HBC wurden fünf Polytypen beschrieben. Die hiermit dokumentierte Strukturfülle ist ungewöhnlich hoch. Die Existenz vieler gleichberechtigter Strukturminima läßt auf eine flache Gestalt der Potentialhyperfläche schließen, die offenbar aus der Anwesenheit der sterisch anspruchsvollen *Tert.*-Butylgruppe resultiert.

Die aufgeklärten Ordnungsstrukturen sind auf der Minutenzeitskala nicht stabil. Im allgemeinen wird ein stetiges ineinander Umwandeln beobachtet. Einheitliche Molekülanordnungen, die sich über vergleichsweise große Bereiche der Substratoberfläche erstrecken, konnten lediglich für die Reihen- und Rosettenstruktur beobachtet werden. Bei den übrigen Strukturen handelt es sich um nahgeordnete Strukturen. Die von den jeweiligen Packungen pro Molekül bereitgestellte Fläche ist im allgemeinen kleiner als der Platzbedarf eines flach adsorbierten Moleküls. Demnach können nicht alle Kettensegmente der Alkylsubstituenten auf dem Graphit adsorbiert sein. Hieraus läßt sich schließen, daß die Packungsdichten, die an der *unmittelbaren* Grenzfläche zum Graphit innerhalb des Alkylbereichs realisiert werden, nahezu identisch und unabhängig von der jeweiligen Ordnungsstruktur sind. Dies schließt ebenso

⁴⁰Siehe auch die Diskussion der MD-Simulationsergebnisse für das Hexa(dodecyl)-HBC (Abschnitt 3.3.5). Trotz guter Übereinstimmung der Flächenwerte waren nicht alle Kettensegmente an der Adsorption auf der Graphitoberfläche beteiligt.

Freiräume ein, die die Beweglichkeit der Alkylketten aufgrund thermischer Anregungen unter Umgebungsbedingungen ermöglichen. Gegenüber den 2D-Kristallen reiner Alkane sollte die Packungsdichte jedoch geringfügig geringer sein.

Die Rosettenstruktur wurde zuvor beim Monobrom-penta(dodecyl)-HBC beobachtet, wobei die für Halogenatome charakteristischen Dispersionskräfte als strukturbestimmend diskutiert wurden. Da diese Kräfte beim Mono(*tert.*-butyl)-penta(dodecyl)-HBC nicht vorhanden sind, muß die Ausbildung der Rosettenstruktur hier auf sterische Gründe zurückgeführt werden.

3.11 Di(*tert.*-butyl)-tetra(dodecyl)-HBC

3.11.1 Vorstellung des Systems

Verglichen mit dem Mono(*tert.*-butyl)-penta(dodecyl)-HBC (Abschnitt 3.10.1) verfügt das hier vorgestellte HBC-System über zwei der sterisch anspruchsvollen *Tert.*-Butylgruppen. Die chemische Strukturformel ist in Abbildung 3.41 gezeigt.

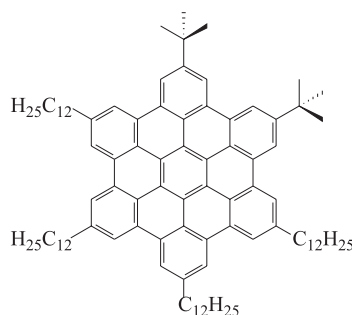


Abbildung 3.41: Chemische Strukturformel des Di(*tert.*-butyl)-tetra(dodecyl)-HBC.

Da es beim adsorbierten Mono(*tert.*-butyl)-penta(dodecyl)-HBC keine eindeutigen Hinweise auf eine lokale Anhebung der HBC-Scheibe an der Position des sperrigen Substituenten gab, sollte durch die Einführung einer weiteren *Tert.*-Butylgruppe überprüft werden, ob hiermit eine solche Anhebung zu erzielen ist. Die zur Verfügung stehenden STM-Daten lassen aber auch hier keine zweifelsfreie Deutung der existierenden Helligkeitsunterschiede im Bereich der Aromaten hinsichtlich lokal erhöhter Positionen zu. Das veränderte Substitutionsmuster spiegelt sich jedoch in zwei neuen Packungsstrukturen wider (Blütenstruktur und hexagonal primitive Struktur), auf deren Beschreibung und Diskussion sich die weiteren Ausführungen konzentrieren werden.

3.11.2 Blütenstruktur

Elementarzelle

Für das Di(*tert.*-butyl)-tetra(dodecyl)-HBC wurde eine vergleichsweise komplizierte Ordnungsstruktur identifiziert⁴¹, die durch die Ausbildung von Heptameren gekennzeichnet ist. Zwei STM-Aufnahmen, die diese Struktur dokumentieren, sind in den

⁴¹ Ähnlich komplex ist die Rosettenstruktur des Mono(*tert.*-butyl)-penta(dodecyl)-HBC (Abbildung 3.38 b.)

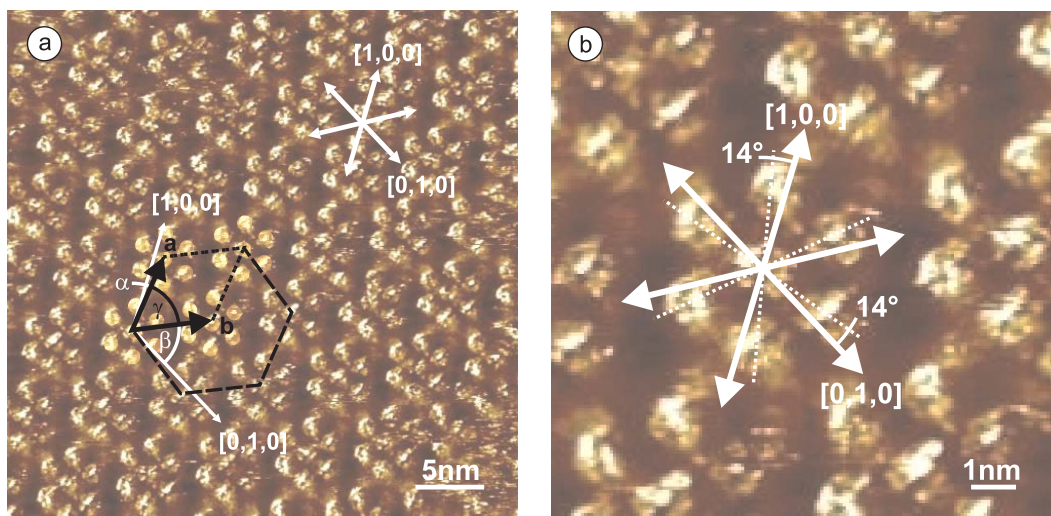


Abbildung 3.42: Ausschnitte eines STM-Strombildes des selbstaggregierten Di(*tert.*-butyl)-tetra-(dodecyl)-HBC. a) Blütenstruktur. Die Aromaten sind zu blütenähnlichen Gebilden (Heptamere) assoziiert, die ihrerseits in hexagonaler Weise angeordnet sind (sieben Moleküle pro Elementarzelle). Zur Verdeutlichung des Blütenmusters wurden exemplarisch die entsprechenden Positionen der Aromaten hervorgehoben. Packungsparameter: $|\vec{a}| = 5,8 \pm 0,1 \text{ nm}$, $|\vec{b}| = 5,8 \pm 0,1 \text{ nm}$, Winkel: $\alpha = 6^\circ \pm 2^\circ$, $\beta = 54^\circ \pm 2^\circ$, $\gamma = 60^\circ \pm 2^\circ$, Fläche: $A = 29,1 \pm 2,0 \text{ nm}^2$. b) Vergrößerter Ausschnitt von (a). Gegenüber dem Graphitgitter liegt die Heptamereinheit um $14^\circ \pm 3^\circ$ rotiert. STM-Abbildungsparameter: $U_{\text{Probe}} = -1,16 \text{ V}$, $I_{\text{Soll}} = 0,19 \text{ nA}$, $v_{\text{Raster}} = 1149 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$, ursprünglicher Rasterbereich $(41 \times 41) \text{ nm}^2$.

Abbildungen 3.42 und 3.43 gegeben. Die Heptamere sind eine Assoziation von sieben HBC-Scheiben, wobei sich sechs Moleküle kreisförmig um ein zentrales Molekül anordnen. Es entsteht ein Muster, das einer Blume bzw. einer Blüte ähnelt (Blütenstruktur). Die Anordnungsweise der Aromaten innerhalb dieser Struktureinheit ist hexagonal⁴². Diese hexagonale Packungsweise setzt sich in der Anordnung der Heptamereinheiten fort. Wie in der Abbildung 3.42 b zu erkennen ist, liegen die Heptamereinheiten in einem definierten Winkel zum Substrat. Dieser beträgt $14^\circ \pm 3^\circ$. Die Abstände zwischen den HBC-Scheiben innerhalb eines Heptamers (Entfernung der Mittelpunkte) wurde zu $(1,8 \pm 0,2) \text{ nm}$ bestimmt. Die Packungsparameter der hexagonalen Anordnung der Heptamere sind in der Bildunterschrift von Abbildung 3.42 zusammengefaßt.

In Abbildung 3.43 sind mehrere Domänen der Blütenstruktur zu erkennen. Die hier dargestellte STM-Aufnahme zeigt außerdem, daß die molekulare Ordnung nicht frei von Packungsfehlern ist. Es können zahlreiche Fehlstellen, Versetzungen im Molekülgitter und die Besetzung von Zwischengitterplätzen identifiziert werden. Offenbar erschweren bzw. verhindern die sterisch anspruchsvollen *Tert.*-Butylgruppen

⁴²im Rahmen der Meßgenauigkeit

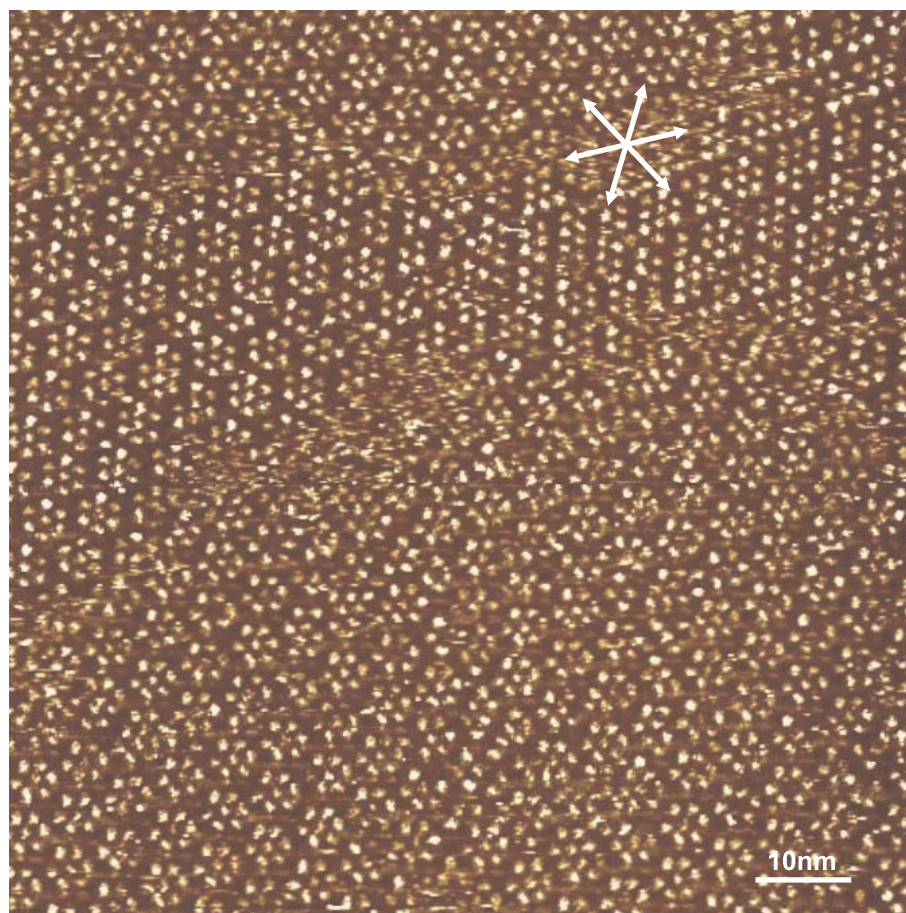


Abbildung 3.43: Mehrere Domänen der Blütenstruktur des Di(*tert.*-butyl)-tetra(dodecyl)-HBC (Strombild). Die molekulare Ordnungsstruktur ist von einer Vielzahl von Packungsfehlern charakterisiert (Versetzungen, Fehlstellen, Besetzung von Zwischen-gitterplätzen). STM-Abbildungsparameter: $U_{\text{Probe}} = -1,55 \text{ V}$, $I_{\text{Soll}} = 0,19 \text{ nA}$, $v_{\text{Raster}} = 2929 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$, ursprünglicher Rasterbereich $(120 \times 120) \text{ nm}^2$.

eine geordnete Ausrichtung der Dodecylketten auf dem Substrat, so daß die unterschiedlichsten Abstände zwischen den Aromaten daraus resultieren. Das gehäufte Auftreten dieser Packungsfehler ließe sich damit erklären, daß die unterschiedlichen Anordnungsmöglichkeiten der Moleküle in der Adsorbatschicht energetisch nahezu gleichberechtigt und damit annähernd gleich wahrscheinlich sind. Die beim Mono(*tert.*-butyl)-penta(dodecyl)-HBC beobachteten Nahordnungsphänomene (Abschnitt 3.10.3) und die Instabilitäten der Molekülanordnungen wurden ebenso mit der Existenz einer flachen Potentialhyperfläche in Zusammenhang gebracht. Es wurde weiter geschlußfolgert, daß die Ursache hierfür in der Anwesenheit des *Tert.*-Butyl-Substituenten an der Peripherie des HBC-Gerüsts liegt. Das gehäufte Auftreten von Packungsfehlern beim Di(*tert.*-butyl)-tetra(dodecyl)-HBC, das zwei dieser

peripheren Gruppen trägt, kann als Bestätigung dieser zuvor getroffenen Aussagen gewertet werden.

Mit der Dokumentation der Ordnungsstrukturen für das Di(*tert.*-butyl)-tetra-(dodecyl)-HBC wird gleichzeitig aber auch der Nachweis dafür erbracht, daß die Störung durch die *Tert.*-Butylgruppen offensichtlich nicht ausreicht, die Adsorption der Moleküle auf der Substratoberfläche zu verhindern. Wie bereits erwähnt wurde, bestand eingangs die Vermutung, daß die Existenz von zwei *Tert.*-Butylgruppen pro Molekül zu einer signifikanten Anhebung der aromatischen HBC-Scheibe gegenüber dem Graphit führt. Eine verminderte Affinität zwischen der Graphitoberfläche und den Molekülen wäre für diesen Fall durchaus denkbar. Wenngleich dies für die beobachteten Ordnungsstrukturen nicht völlig ausgeschlossen werden kann, liefert die definierte Ausrichtung der Blütenstruktur bzw. der einzelnen Heptamereinheiten gegenüber dem Graphitgitter aber klare Anhaltspunkte dafür, daß die wechselseitige Erkennung zwischen den beiden Wechselwirkungspartnern noch immer vorhanden ist. Darüber hinaus wird der dominierende Einfluß der Aromaten auf die Adsorption und Ausbildung der Blütenstruktur über die Analyse der Packungsdichte bestätigt (siehe unten).

Packungsdichte und Diskussion

In der sieben Moleküle umfassenden Elementarzelle (Abbildung 3.42 a) stehen insgesamt $(29,1 \pm 2,0) \text{ nm}^2$ zur Verfügung, auf ein einzelnes Molekül entfallen damit $(4,2 \pm 0,3) \text{ nm}^2$. Der theoretische Flächenbedarf pro Molekül beträgt hingegen $4,95 \text{ nm}^2$. Der auf der Substratoberfläche vorhandene Platz ist demnach auch hier zu klein, um alle Molekülbestandteile vollständig aufnehmen zu können. Hinsichtlich der realisierten Anordnung innerhalb des Heptamers erscheint dieses Ergebnis nicht verwunderlich. Es besteht die Vermutung, daß die Seitenketten des in der Mitte befindlichen Moleküls vollständig von der Adsorption auf dem Substrat ausgeschlossen sind. Zur Abschätzung der Fläche, die ein solch zentrales Molekül benötigt, wird der Flächenbedarf der vier Dodecyl-Seitenketten ($4 \times 0,73 \text{ nm}^2$) entsprechend abgezogen. Der Flächenbedarf des Heptamers ergibt sich damit zu $31,73 \text{ nm}^2$. Unter Einbeziehung des zu tolerierenden experimentellen Fehlers stimmt dieser Wert mit dem Flächeninhalt der Elementarzelle nahezu überein, was als Bestätigung des gegebenen Strukturvorschlags gewertet werden kann. Es wird jedoch festgestellt, daß der Flächenbedarf des Heptamers noch immer geringfügig größer ist, als die zur Verfügung stehende Fläche innerhalb der Elementarzelle. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß die für das zentrale Molekül vorgenommene Subtraktion der *gesamten* Kettenlänge der Dodecyl-Substituenten nur eine Näherung darstellt. Es ist davon auszugehen, daß im realen System mindestens die erste Methyleneinheit einer je-

den Alkylseitenkette⁴³ des zentralen Moleküls auf dem Substrat liegt und erst die folgenden Glieder von der Adsorption ausgeschlossen werden. Insofern ergibt sich für die pro Heptamer beanspruchte Fläche ein Wert, der geringfügig größer ist als der zuvor angegebene von $31,73 \text{ nm}^2$. Hieraus ist zu schließen, daß auch bei den anderen Molekülen der Heptamereinheit einige Alkylkettenabschnitte nicht an der Adsorption beteiligt sind. Dies impliziert erneut die Dominanz der attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Aromaten und der Graphitoberfläche. Wie bereits zu einem früheren Zeitpunkt in dieser Arbeit formuliert wurde, fungieren die Alkylketten im wesentlichen als Abstandshalter zwischen den HBC-Scheiben. Der dominierende Einfluß der Aromaten kommt noch deutlicher bei der hexagonal primitiven Struktur zum Ausdruck, die im folgenden vorgestellt wird.

3.11.3 Hexagonal primitive Struktur

Elementarzelle

Neben der Blütenstruktur wurde eine hexagonal⁴⁴ primitive Packungsstruktur mit einem Molekül pro Elementarzelle aufgeklärt (Abbildung 3.44). Die Packungsparameter sind in der Bildunterschrift angegeben. Zwischen der Blütenstruktur und der hier präsentierten hexagonalen Anordnung wird eine enge, strukturelle Verwandtschaft erkannt. Wie zuvor beschrieben, ist die molekulare Ordnung innerhalb der Heptamere ebenso hexagonal. Im Rahmen der Fehler sind die Abstände zwischen den Aromaten in den Heptamereinheiten identisch mit den hier bestimmten Werten für $|\vec{a}|$ bzw. $|\vec{b}|$. Die Übereinstimmung trifft auch für die Ausrichtung der hexagonalen Strukturen gegenüber den Substratachsen zu. In beiden Fällen wird ein Winkel von 14° ermittelt. In der hexagonal primitiven Struktur wird diese Ausrichtung vom Winkel α reflektiert (siehe Abbildung 3.44 b).

Packungsdichte und Diskussion

Der Flächeninhalt der Elementarzelle wurde zu $2,5 \pm 0,3 \text{ nm}^2$ bestimmt. Zur Abschätzung des Flächenbedarfs eines adsorbierten Moleküls werden—in Analogie zum zentralen Molekül der Heptamereinheiten—die vier Dodecylketten nicht berücksichtigt. Der theoretische Flächenbedarf pro Molekül ergibt sich folglich zu $2,11 \text{ nm}^2$. Es ist jedoch sinnvoller davon auszugehen, daß pro Dodecyl-Substituenten die ersten Kettensegmente (Methyleinheiten) auf dem Substrat verbleiben und nicht aufgerichtet sind. Wird pro Molekül der Flächenbedarf von vier Decylketten⁴⁵

⁴³ von der HBC-Scheibe aus gezählt

⁴⁴ im Rahmen der Meßgenauigkeit

⁴⁵ Decyl = $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$

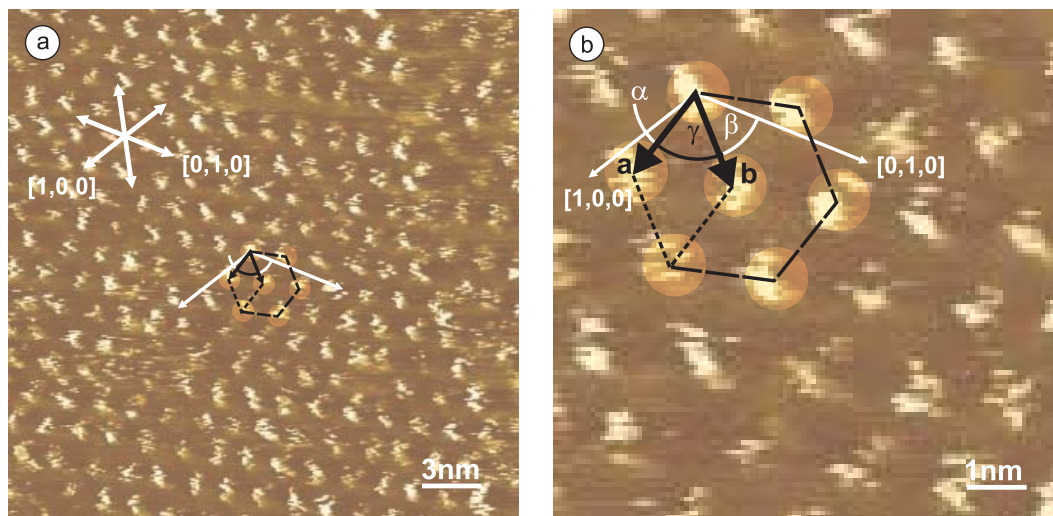


Abbildung 3.44: a) STM-Strombild der hexagonal primitiven Packungsstruktur des Di(*tert.*-butyl)-tetra(dodecyl)-HBC mit angedeuteter Elementarzelle (schwarz) und Angabe der Graphitachsenorientierung (weiß). b) Vergrößerter Ausschnitt von (a) mit eingezeichneter Elementarzelle. Die kreisrunden Markierungen der Aromaten entsprechen dem Aromatendurchmesser von 1,1 nm. Verglichen mit den STM-Aufnahmen anderer HBC-Systeme erscheinen die Aromaten hier wesentlich kleiner. Packungsparameter: $|\vec{a}| = (1,7 \pm 0,1) \text{ nm}$, $|\vec{b}| = (1,7 \pm 0,1) \text{ nm}$, Winkel: $\alpha = 14^\circ \pm 2^\circ$, $\beta = 46^\circ \pm 2^\circ$, $\gamma = 60^\circ \pm 2^\circ$, Fläche: $A = (2,5 \pm 0,3) \text{ nm}^2$. STM-Abbildungsparameter: $U_{\text{Probe}} = -0,83 \text{ V}$, $I_{\text{Soll}} = 0,12 \text{ nA}$, $v_{\text{Raster}} = 985 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$, ursprünglicher Rasterbereich $(30 \times 30) \text{ nm}^2$.

$(4 \times 0,61 \text{ nm}^2)$ abgezogen, verbleiben $2,51 \text{ nm}^2$ für das Molekül. Die sehr gute Übereinstimmung dieses Wertes mit dem Flächeninhalt der Elementarzelle bestätigt die Vorstellung, daß durchschnittlich die ersten beiden Methyleinheiten pro Alkylkette auf dem Substrat liegen. Die nichtadsorbierten Kettenabschnitte ragen entweder in das Lösungsmittel oberhalb der Adsorbatschicht oder legen sich über die Aromaten. Die innerhalb der Elementarzelle bereitgestellte Fläche reicht aus, die nicht auf dem Graphit liegenden Seitenketten als zweite Schicht vollständig aufzunehmen. Das verstärkte Rauschsignal in den STM-Aufnahmen (siehe Abbildung 3.44) kann auf die resultierenden Wechselwirkungen zwischen diesen Kettensegmenten und der rasternden STM-Spitze zurückgeführt werden. Die hier auftretenden Wechselwirkungen sind vermutlich auch die Ursache für das veränderte Erscheinungsbild der Aromaten. Normalerweise werden die HBC-Scheiben in der STM-Aufnahme mit einem Durchmesser von etwa $1,4 \text{ nm}$ wiedergegeben. In dem hier präsentierten Bild sind die hellen Bereiche wesentlich kleiner und weichen von der typischen kreisrunden Form ab. Zur Verdeutlichung wurden einige der Aromaten in Abbildung 3.44 b mit Markierungen versehen, die einem Durchmesser von $1,1 \text{ nm}$ entsprechen. Es handelt sich hierbei um den Durchmesser des aromatischen Kohlenstoffgerüsts.

Das Abweichen vom kreisrunden Erscheinungsbild der HBC-Scheiben könnte natür-

lich auch auf die bereits erwähnte Neigung des Aromaten bezüglich der Graphitoberfläche zurückgeführt werden. Da eindeutige Schlußfolgerungen hinsichtlich dieser Problematik nicht möglich sind, wird auf eine weitere Diskussion diesbezüglich verzichtet.

Es ist denkbar, daß die hexagonal primitive Packungsstruktur aus der Blütenstruktur durch eine Reorganisation der Moleküle hervorgeht. Die Koexistenz von kleinen Domänen der hexagonal primitiven Struktur und Heptamereinheiten ist durch Abbildung 3.43 belegt (obere rechte Bildecke). Ausgehend von der Blütenstruktur könnte die Desorption einiger Kettensegmente die Umwandlung zur hexagonal primitiven Struktur einleiten. In der Folge rücken benachbarte Moleküle dichter zusammen, frei werdende Bereiche der Substratoberfläche werden durch Moleküle aus dem Lösungsmittel sukzessive wieder besetzt. Vermutlich ist eine Rückkehr zur Blütenstruktur nicht möglich bzw. sehr unwahrscheinlich, da dies eine Desorption mehrerer Aromaten beinhalten würde (Problem der Reversibilität).

Die notwendige Bereitstellung von Freiräumen durch Desorption mehrerer Alkylkettensegmente aus der Peripherie der Heptamere und die anschließende Besetzung dieser freien Substratpositionen durch Moleküle aus dem Lösungsmittel ist als komplexer, dynamischer Prozeß zu verstehen, der aus der Kopplung mehrerer Gleichgewichte resultiert: Desorption \Leftrightarrow Adsorption, Positionswechsel der Aromaten innerhalb der Adsorbatschicht⁴⁶, Drehung der Aromaten am Adsorptionsort zur Einnahme der nächstmöglichen Position, u.a. Ferner ist jedes Gleichgewicht eine Funktion mehrerer Parameter wie Druck, Temperatur, Konzentration der Moleküle im Lösungsmittel⁴⁷ und Art des Lösungsmittels. Außerdem müssen die Adsorptions/Desorptions-Vorgänge und die Positionswechsel durch Translation oder Drehung auch in Abhängigkeit von der jeweiligen Umgebung innerhalb der Adsorbatschicht gesehen werden.

Die realisierte Segment-Packungsdichte innerhalb des Alkylbereichs könnte für beide Ordnungsstrukturen identisch sein. Wie bereits im Abschnitt 3.10.4 diskutiert, ist sie mit hoher Wahrscheinlichkeit aber geringfügig kleiner als in den 2D-Molekülkristallen reiner Alkane.

⁴⁶Hier ist beispielsweise der Wechsel von einer A-B-A- zu einer benachbarten A-B-C-Position gemeint.

⁴⁷Durch das Verdunsten von Lösungsmittel während des STM-Experiments steigt die Konzentration der HBC-Moleküle. Es ist nicht ausgeschlossen, daß dies ein wesentlicher Grund für die beobachtete Strukturumwandlung ist.

3.11.4 Zusammenfassung

Durch die Dokumentation geordneter Strukturen konnte nachgewiesen werden, daß die Anwesenheit von zwei sterisch anspruchsvollen *Tert.*-Butylgruppen pro Molekül die Adsorption der Aromaten nicht verhindert. Das häufige Auftreten von Packungsfehlern impliziert die Existenz einer flachen Potentialhyperfläche mit einer Vielzahl lokaler Minima. Die verschiedenen Molekülanordnungen sind damit nahezu gleichberechtigt. Der STM-Kontrast liefert keine eindeutigen Hinweise dahingehend, daß die adsorbierten aromatischen Scheiben an den Positionen der *tert*-Butyl-Substituenten lokal erhöht sind.

Es wurden zwei hexagonale Molekülanordnungen beschrieben: die Blütenstruktur und die hexagonal primitive Struktur. Die Blütenstruktur besteht aus einer hexagonalen Anordnung von Heptamereinheiten. Die Heptamere sind eine Assoziation von jeweils sieben Aromaten (ein zentraler und sechs periphere), die ebenfalls hexagonal zueinander angeordnet sind. Die Analyse der Packungsdichte zeigt, daß vermutlich sämtliche Alkylseitenketten des zentralen Moleküls des Heptamers von der Adsorption auf dem Substrat ausgeschlossen sind. Dies trifft wahrscheinlich auf alle Moleküle in der hexagonal primitiven Anordnung zu. Die große Anzahl nichtadsorbierter Alkylketten läßt erneut auf die Dominanz der Aromaten bei der Adsorption und Ausbildung geordneter Strukturen schließen. Die peripheren Alkylketten fungieren im wesentlichen als Abstandhalter zwischen den adsorbierten HBC-Scheiben.

Ferner zeigt die definierte Ausrichtung der Molekülanordnungen gegenüber dem Graphitgitter, daß durch die Anwesenheit der *Tert.*-Butylgruppen die wechselseitige Erkennung zwischen Substat und Adsorbat nicht aufgehoben wird.

3.12 Deca(3,7-dimethyloctyl)-C 114

3.12.1 Vorstellung des Systems

Zum Abschluß des Kapitels 3 wird in diesem Abschnitt die Selbstaggregation des Deca(3,7-dimethyloctyl)-C 114 diskutiert. Mit 114 konjugierten Kohlenstoffatomen handelt es sich um den bislang größten alkylsubstituierten Aromaten, dessen Ordnungsverhalten mittels der Rastertunnelmikroskopie charakterisiert wurde. Die chemische Strukturformel ist in Abbildung 3.45 wiedergegeben.

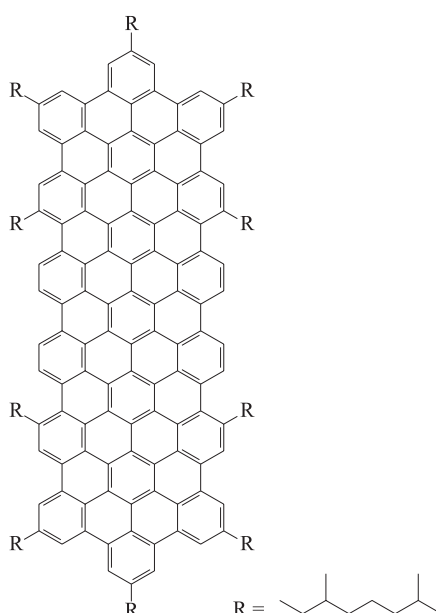


Abbildung 3.45: Chemische Strukturformel des Deca(3,7-dimethyloctyl)-C 114.

Der „C 114“-Aromat stellt ein weiteres Element der homologen Reihe von Aromaten dar, die sich ausgehend vom HBC-Grundgerüst durch sukzessive Erweiterung des konjugierten Bereichs um jeweils 18 Kohlenstoffatome ergibt. Die zuvor vorgestellten Systeme dieser homologen Reihe mit mehr als 42 Kohlenstoffatomen waren das Octa(dodecyl)-C 60 und das Deca(dodecyl)-C 78 (Abschnitte 3.6.1 und 3.7.1). Es sei darauf hingewiesen, daß es sich bei den Alkylsubstituenten an der Peripherie des „C 114“-Aromaten nicht um unverzweigte Dodecyl– sondern um kürzere Octylketten handelt, die an den Kohlenstoffpositionen 3 und 7 jeweils eine Methylgruppe tragen. Darüber hinaus besitzt der mittlere Bereich des Aromaten keine Alkylsubstituenten (Abbildung 3.45). Wie bereits erwähnt, stand das „C 96“-System aufgrund von Problemen bei der chemischen Synthese für eine rastertunnelmikroskopische Untersuchung nicht zur Verfügung.

3.12.2 Beschreibung der molekularen Ordnung

Elementarzelle und Streifenmuster

In Abbildung 3.46 a ist eine STM-Aufnahme des selbstaggregierten Deca(3,7-dimethyloctyl)-C 114 dargestellt. Abbildung 3.46 b zeigt einen vergrößerten Ausschnitt derselben Aufnahme. Die Positionen höheren Tunnelstroms werden in üblicher Weise den Aromaten zugeordnet, wobei eine Assoziation zu Dimeren zu erkennen ist (Dimer-Reihenstruktur). Zudem zeichnet sich eine Substruktur über den aromatischen Bereichen ab, die dem Streifenmuster des „C 60“- und des „C 78“-Aromaten ähnlich erscheint (vgl. Abbildungen 3.25 b und 3.28 b). Die Interpretation des hier wiedergegebenen STM-Kontrasts gestaltet sich jedoch außergewöhnlich problematisch.

In Analogie zu den Aromaten des Octa(dodecyl)-C 60 und Deca(dodecyl)-C 78 wird das aufgelöste Streifenmuster zur Festlegung der molekularen Längsachse und damit

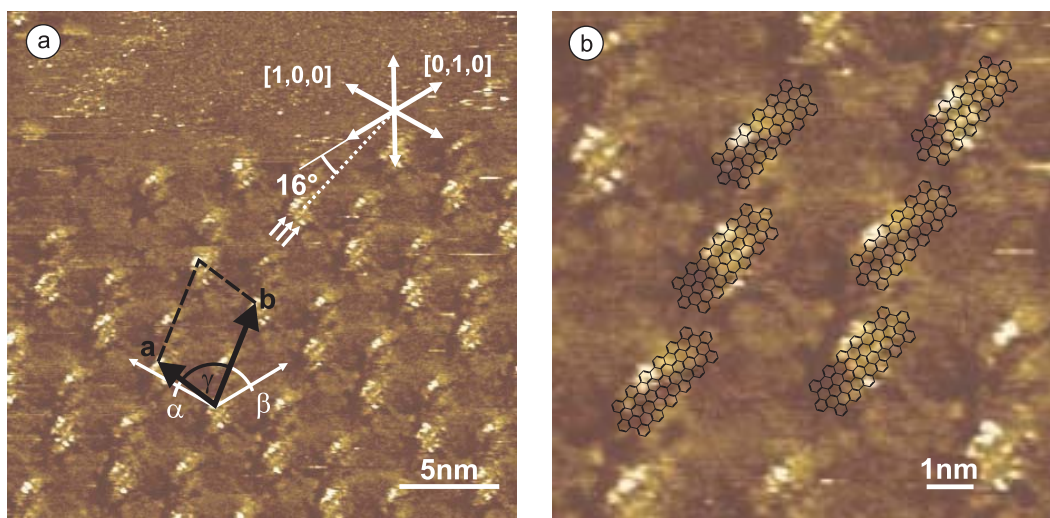


Abbildung 3.46: a) STM-Strombild des selbstaggregierten Deca(3,7-dimethyloctyl)-C 114 mit Angabe der Elementarzelle und der Ausrichtung des Graphitgitters. Das über den Aromaten aufgelöste Streifenmuster liegt in einem Winkel von $16^\circ \pm 5^\circ$ gegenüber der nächstgelegenen Graphitachse. b) Vergrößerter Ausschnitt von (a) mit darübergelegten chemischen Strukturformeln der Aromaten. Ihre Ausrichtung erfolgte entsprechend des Streifenmusters. Es gibt eine gute Übereinstimmung der äußeren Streifen mit den Begrenzungskanten der Aromaten. Ungewöhnlich ist das zu kurze Erscheinungsbild der Aromaten. Packungsparameter: $|a| = (3,5 \pm 0,1) \text{ nm}$, $|b| = (5,5 \pm 0,1) \text{ nm}$, Winkel: $\alpha = 8^\circ \pm 3^\circ$, $\beta = 37^\circ \pm 3^\circ$, $\gamma = 75^\circ \pm 3^\circ$, Fläche: $A = (18,5 \pm 0,5) \text{ nm}^2$. STM-Abbildungsparameter: $U_{\text{Probe}} = -0,21 \text{ V}$, $I_{\text{Soll}} = 0,08 \text{ nA}$, $v_{\text{Raster}} = 897 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$, ursprünglicher Rasterbereich $(27 \times 27) \text{ nm}^2$.

zur Bestimmung der Molekülausrichtung herangezogen. Aufgrund der unzureichenden Auflösung ist eine zweifelsfreie Bestimmung der molekularen Orientierung aber nicht möglich. So ist beispielsweise auch nicht auszuschließen, daß die Ausrichtung der Moleküle eines Dimer-Paares unterschiedlich ist. Während für die zuvor untersuchten aromatischen Systeme eine 30° -Orientierung der molekularen Längsachsen bezüglich der Graphitgitterstruktur nachgewiesen wurde, läßt sich diese Gesetzmäßigkeit für den „C114“-Aromaten nicht formulieren. Statt dessen erscheinen die Streifen in einem Winkel von etwa $16^\circ \pm 5^\circ$ zu den Graphitachsen (siehe Kennzeichnung in Abbildung 3.46 a). Für den Fall, daß die Streifenmuster molekularen Ursprungs sind, wäre *erstmal*s eine Ausrichtung der Aromaten dokumentiert, die deutlich vom vorgegebenen Graphitgitter abweicht.

Die nach den aufgelösten Mustern ausgerichteten chemischen Strukturformeln (Abbildung 3.46 b) belegen eine Korrespondenz der äußeren Streifen mit den Längskanten der Aromaten. Die Bestimmung des Streifenabstands (Entfernung der Intensitätsmaxima) ergibt einen Wert von $(0,47 \pm 0,03)$ nm. Die Streifen liegen damit geringfügig weiter auseinander als beim Streifenmuster des „C60“- bzw. „C78“-Aromaten. Der Streifenabstand wurde dort zu $(0,43 \pm 0,03)$ nm bestimmt (Abschnitte 3.6.4 und 3.7.2). Im Rahmen des Fehlers sind die Abstände jedoch identisch. Insofern ist die Aussage gerechtfertigt, daß die Breite des „C114“-Aromaten in bekannter Weise wiedergegeben wird. Dies trifft jedoch nicht auf dessen Länge zu, wie die über das STM-Bild gelegten chemischen Strukturformeln sehr deutlich zeigen. Aufgrund dieses ungewöhnlichen Tunnelbildes der Aromaten ist der in Abbildung 3.46 b präsentierte Strukturvorschlag wenig überzeugend und es ist fraglich, inwieweit die Identifikation der in der STM-Aufnahme hell aufgelösten Bereiche mit jeweils einem Aromaten korrekt ist. Weitere Details zum vorliegenden Ordnungszustand ergeben sich aus der Analyse der Packungsdichte.

Packungsdichte und Diskussion

Wie bereits erwähnt, besitzen die an der Peripherie des Aromaten befindlichen Octylketten jeweils zwei Methylgruppen (Abbildung 3.45). Es besteht die Vermutung, daß diese Methylgruppen nicht direkt an der Adsorption beteiligt sind, sondern in den Freiraum oberhalb der Adsorbatschicht ragen. Die projizierte Fläche eines sonst flach auf dem Substrat liegenden Moleküls ergibt sich zu $8,71 \text{ nm}^2$. Der Flächeninhalt der in Abbildung 3.46 a spezifizierten Elementarzelle beträgt $18,5 \pm 0,5 \text{ nm}^2$ und entspricht etwa dem Flächenbedarf von zwei adsorbierten Molekülen ($17,42 \text{ nm}^2$). Dieses Ergebnis kann als Bestätigung für die anfangs vermutete Korrespondenz der hell abgebildeten Bereiche mit jeweils einem Aromaten gewertet werden.

Eine Interpretationsmöglichkeit für das zu kurze Erscheinungsbild der Aromaten und ihre unerwartete Orientierung gegenüber dem Graphitsubstrat ergibt sich durch

die Annahme einer realisierten Doppelschicht, wobei die Ausrichtung der Aromaten in beiden Schichten nicht identisch ist. Eine schematische Darstellung dieser Ordnungsstruktur ist in Abbildung 3.47 gegeben. Während die Aromaten an der unmittelbaren Grenzfläche entsprechend dem Graphitgitter ausgerichtet sind, könnten die Aromaten in der darüberliegenden Schicht eine rotierte Orientierung aufweisen. Möglicherweise erzwingen die nach oben stehenden Methylgruppen der ersten Molekülschicht eine solche Ausrichtung. Beim Deca(dodecyl)-C 78 hingegen, für das ebenfalls Mehrfachadsorptionen nachgewiesen wurden, war die Ausrichtung der Aromaten innerhalb der Stapel identisch. Verzweigte Alkylsubstituenten waren dort nicht vorhanden, die aufgrund sterischer Wechselwirkungen eine andersartige Stapelung der Aromaten hätten bewirken können.

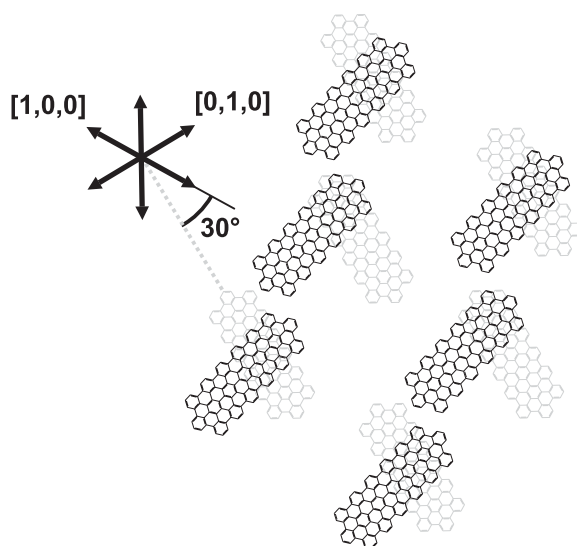


Abbildung 3.47: Schematische Darstellung der realisierten Doppelschicht (Strukturvorschlag). Die chemischen Strukturformeln in grau repräsentieren die Aromaten an der Grenzfläche zum Graphit. Ihre Orientierung entspricht der Ausrichtung des Substratgitters. Folglich liegen die molekularen Längsachsen in einem Winkel von 30° zu den Graphitachsen. Die zweite Molekülschicht ist in schwarz gegeben. Die Ausrichtung dieser Aromaten ist identisch mit der in Abbildung 3.46 b. Es besteht die Vermutung, daß nur die Überlappungsbereiche der Aromaten zu einem erhöhten Tunnelstrom führen.

Die Konsequenz der ungewöhnlichen Molekülanordnung beim Deca(3,7-dimethyloctyl)-C 114 ist ein lokal begrenzter Überlappungsbereich der gestapelten Aromaten. Es ist denkbar, daß in diesen Bereichen durch π - π -Wechselwirkungen eine elektronische Kopplung bis zum Substrat vorhanden ist, woraus eine erhöhte Tunnelwahrscheinlichkeit an diesen Orten resultiert. Folglich werden alle übrigen Gebiete dunkler abgebildet. Die fehlende elektronische Kopplung zum Substrat wurde bereits beim Hexa(dodecylphenyl)-HBC in Abschnitt 3.9.3 als Argument für die nichtauf-

gelösten peripheren Phenylgruppen angeführt. Auch dort wurde die Möglichkeit diskutiert, daß aromatische Stapel mit verdreht zueinander liegenden HBC-Scheiben vorhanden sind.

Die aufgelösten Streifenmuster könnten durch die elektronische Struktur der Aromaten der obersten Molekülschicht dominiert sein. Entsprechend dieser Annahme wurden die chemischen Strukturformeln in der STM-Aufnahme in Abbildung 3.46 a ausgerichtet. Diese Orientierung wurde für die schematische Darstellung in Abbildung 3.47 übernommen. Die Winkel zwischen den Längsachsen der dort gezeigten Aromaten der ersten und der zweiten Schicht betragen damit $74^\circ \pm 5^\circ$. Für die Ausrichtung der polyzyklischen, graphitähnlichen Strukturen der übereinander gestapelten Aromaten folgt daraus ein Unterschied von $16^\circ \pm 5^\circ$.

Der Kontrastunterschied zwischen den Streifenmustern der Aromaten innerhalb eines Dimer-Paares ist möglicherweise auf eine unterschiedliche π - π -Überlappung der jeweils übereinander liegenden Aromaten zurückzuführen. Eine unterschiedliche π - π -Überlappung der gestapelten Aromaten infolge rotierter und/oder lateral versetzter Positionen wurde ebenfalls zuvor beim Hexa(dodecylphenyl)-HBC als Ursache des nichtperiodischen hell/dunkel-Wechsels vorgeschlagen (Abschnitt 3.9.3).

3.12.3 Zusammenfassung

Das Deca(3,7-dimethyloctyl)-C 114 ist der bislang größte alkylsubstituierte Aromat, für welchen mittels der Rastertunnelmikroskopie selbstaggregierte Ordnungsstrukturen an der Grenzfläche zu Graphit nachgewiesen wurden. Es besteht die Annahme, daß auch weitaus größere aromatische Systeme geordnete Grenzflächenstrukturen ausbilden, die sich tunneltmikroskopisch aufklären lassen. Eine obere Grenze hinsichtlich der Größe des aromatischen Systems konnte mit dem Deca(3,7-dimethyloctyl)-C 114 nicht aufgezeigt werden.

Es wurde eine Dimer-Reihenstruktur nachgewiesen, wobei die molekulare Ordnung an der unmittelbaren Grenzfläche zum Graphit als dichtgepackt zu charakterisieren ist. Die Methylgruppen der Octylketten sind mit großer Wahrscheinlichkeit von der Adsorption auf dem Substrat ausgeschlossen und weisen in den Raum oberhalb der Molekülschicht.

Wie beim Octa(dodecyl)-C 60 und Deca(dodecyl)-C 78 wurden über den aromatischen Bereichen drei parallel zueinander verlaufende Streifen aufgelöst. Der Abstand zwischen den Streifen ist hier allerdings geringfügig größer. Damit entsprechen die äußeren Streifen nahezu den Begrenzungskanten des aromatischen Kohlenstoffgerüsts. Zur Bestimmung der Ausrichtung der Aromaten bezüglich des darunterliegenden Graphitgitters wurde wiederum angenommen, daß das Streifenmuster

molekularen Ursprungs ist bzw. die Orientierung des Aromatengerüsts widerspiegelt. Die auf diese Weise ermittelte Orientierung der polyzyklischen Struktur des Aromaten weicht erstmals signifikant von der des Graphitgitters ab. Der Unterschied beträgt etwa 16° . Ferner ist das Erscheinungsbild der Aromaten wesentlich zu kurz. Diese ungewöhnlichen Charakteristika lassen sich durch das Vorliegen mindestens einer weiteren Molekülschicht erklären, wobei die Aromaten in beiden Schichten nicht identisch ausgerichtet sind. Die Ausbildung aromatischer Stapel, in denen die Aromaten verdreht zueinander liegen, wird insbesondere auf den störenden sterischen Einfluß der nach oben gerichteten Methylgruppen der peripheren Octylketten zurückgeführt.

Aus der Verdrehung der langgestreckten Aromaten resultiert ein begrenzter Überlappungsbereich, in dem vermutlich eine elektronische Kopplung bis zum Substrat aufgrund von π - π -Wechselwirkungen realisiert ist. Diese Überlappungsbereiche sind durch eine höhere Tunnelwahrscheinlichkeit charakterisiert und erscheinen in den STM-Aufnahmen heller. Die abgebildeten Streifen könnten vorrangig durch die Aromaten der obersten Schicht hervorgerufen werden. Während die Ausrichtung dieser Aromaten nicht der Ausrichtung des Substratgitters entspricht, sollten die Aromaten der ersten Adsorbatschicht die Orientierung des Substrats reflektieren. Die unterschiedliche Helligkeit der Aromaten innerhalb eines Dimer-Paares wird mit Unterschieden in der π - π -Überlappung der gestapelten Aromaten erklärt.

Kapitel 4

Tunnelspektroskopie

4.1 Einleitung

Im Kapitel 3 standen insbesondere die Phänomene der Selbstaggregation der alkyl-substituierten PAHs im Mittelpunkt des Interesses. Es konnte gezeigt werden, daß die molekularen Systeme hochgeordnete, zeitlich stabile Strukturen an der Grenzfläche zu Graphit ausbilden. Mit der Immobilisierung der Moleküle auf dem Substrat war die Voraussetzung für deren tunnelspektroskopische Untersuchung erfüllt.

Dieses Kapitel stellt die Ergebnisse der tunnelspektroskopischen Experimente vor, die auf die Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Probenspannung und Tunnelstrom zielten. Hierzu wurden für verschiedene alkylsubstituierte PAHs Strom/-Spannungs-Kurven ($I(U)$ -Kennlinien) über ausgewählten Positionen der adsorbierten Molekülschicht aufgenommen. Die hohe Ortsauflösung der Rastertunnelmikroskopie erlaubte die Charakterisierung *einzelner* Moleküle bzw. Molekülfragmente.

Mit Hilfe der aufgezeichneten $I(U)$ -Tunnelspektren ist es möglich, Rückschlüsse auf die lokalen elektronischen Strukturen des Grenzflächensystems zu ziehen. Dies liegt darin begründet, daß über die angelegte Tunnelspannung eine Festlegung gegeben ist, welche besetzten und unbesetzten Zustände (Orbitale bzw. Bänder) der STM-Spitze, des Substrats und des im Tunnelspalt befindlichen Moleküls am Tunnelprozeß teilnehmen. In Hinblick auf die Entwicklung einer molekularen Elektronik, in der mikroelektronische Bauelemente durch Moleküle oder Molekülaggregate ersetzt werden, ist es von grundlegender Bedeutung, die elektronischen Eigenschaften einzelner molekularer Objekte in ihrer jeweiligen chemischen Umgebung charakterisieren zu können. Durch Einbetten eines oder mehrerer Moleküle zwischen Elektroden lassen sich nanoskopische Strukturen erzeugen, die beispielsweise die Funktionen des

Gleichrichtens, Verstärkens und der Signalspeicherung übernehmen [77, 78]. Für die Realisierung einer solchen Elektronik werden molekulare Objekte mit geeigneten elektronischen Eigenschaften benötigt. Hier sind insbesondere aromatische und π -konjugierte Molekülsysteme wie die in dieser Arbeit untersuchten PAHs zu nennen, die aufgrund ihrer elektronischen Strukturen aussichtsreiche Kandidaten für den Aufbau elektronischer Funktionseinheiten in nanoskopischer Dimension darstellen.

Bei der rastertunnelmikroskopischen Abbildung der auf der Graphitoberfläche adsorbierten alkylsubstituierten Aromaten hat sich bereits gezeigt, daß die Tunnelströme bzw. die Tunnelwahrscheinlichkeiten für die aliphatischen und aromatischen Bereiche aufgrund von Unterschieden in den elektronischen Strukturen nicht identisch sind. Der bei einer bestimmten vorgegebenen Tunnelspannung über den Aromaten aufgezeichnete Tunnelstrom ist im allgemeinen signifikant höher als über den aliphatischen Bereichen, was die Identifikation beider Molekülfragmente in den STM-Aufnahmen ermöglicht. Ebenso wurde beobachtet, daß ein deutlicher Kontrast bzw. ein vergleichsweise großer Unterschied im Tunnelstrom zwischen den Bereichen der Alkylseitenketten und den Orten der Aromaten im allgemeinen auf einen bestimmten Spannungsbereich beschränkt ist, der einige wenige zehntel Volt umfaßt. Ein weiterer experimenteller Parameter, der sich auf den Bildkontrast in den STM-Aufnahmen auswirkt, ist der Sollwert des Tunnelstroms. Er definiert bei vorgegebener Tunnelspannung den Abstand zwischen den beiden Elektroden STM-Spitze und Graphitsubstrat.

Während für die tunnelmikroskopischen Bildaufnahmen die Abhängigkeit der Tunnelstromunterschiede zwischen aromatischen und aliphatischen Bereichen von der Tunnelspannung und dem Tunnelabstand ausgenutzt wurde, um bei einer *bestimmten* Spannung und einem *bestimmten* Sollstrom einen optimalen Bildkontrast zu erzielen, sind die tunnelspektroskopischen Messungen auf die Charakterisierung der Strom/Spannungs-Abhängigkeit einzelner Moleküle bzw. Molekülfragmente über einen weiten Spannungsbereich bei jeweils definiertem Tunnelabstand gerichtet. Der Spannungsbereich kann sich dabei über mehrere Volt erstrecken und ebenso eine Polaritätsumkehr beinhalten. In diesem Fall wechselt auch die Richtung der tunnelnden Elektronen. Im allgemeinen unterscheiden sich die Tunnelwahrscheinlichkeiten für die beiden Polaritäten eines Spannungswertes. Hinsichtlich des Tunnelabstands ist zu bemerken, daß dieser die relative Position des zu untersuchenden Moleküls im Tunnelspalt bestimmt. Bei der rastertunnelmikroskopischen Abbildung der Adsorbatschichten sollte der Abstand zwischen Probenoberfläche und Molekül in der Regel kleiner sein als zwischen Molekül und STM-Spitze. In diesem Fall ist die Position des Moleküls zwischen den Elektroden als asymmetrisch zu bezeichnen. Die Lage ist symmetrisch, wenn sich das Molekül direkt in der Mitte des Tunnelspalts befindet.

4.2 Vorstellung der untersuchten Systeme und Zielstellung der Experimente

4.2.1 Vorarbeiten

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten tunnelspektroskopischen Untersuchungen schließen an bereits erfolgte Studien an, in denen für das Hexa(dodecyl)-HBC signifikante Unterschiede in den $I(U)$ -Kennlinien aufgezeigt werden konnten, die separat über den räumlich getrennten aliphatischen und aromatischen Molekülbereichen aufgenommen wurden [20]. Während die Strom/Spannungs-Kurven für den aliphatischen Teil nahezu symmetrisch bezüglich des Spannungsnullpunkts verlaufen und damit vergleichbar sind mit der Kennlinie der reinen Graphitoberfläche, weisen die Kurven des Aromaten eine deutliche Asymmetrie auf. Die asymmetrische Strom/Spannungs-Charakteristik zeigt eine Ähnlichkeit mit dem Kennlinienverlauf einer Diode. Eine Erklärung für die Asymmetrie des Kurvenverlaufs über dem Aromaten gelang mit Hilfe des Modells vom resonanten Tunneln¹ [20]. Während für negative Probenspannungen ein resonanter Beitrag zum Tunnelstrom über das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO²) realisiert ist, wird eine resonante Verstärkung über das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO³) bei entgegengesetzter Polarität ausgeschlossen.

Erste Vorversuche am Octa(dodecyl)-C 60 belegten auch hierfür einen diodenähnlichen $I(U)$ -Verlauf über dem aromatischen Molekülbereich [21]. Desweiteren konnte mit der Vergrößerung des aromatischen Systems ein Trend zur Verstärkung der Diodencharakteristik aufgezeigt werden.

4.2.2 Vorstellung der untersuchten Systeme

Zum Zwecke der Reproduktion und des späteren Vergleichs der Ergebnisse wurden die aromatischen Bereiche des Hexa(dodecyl)-HBC und des Octa(dodecyl)-C 60 erneut tunnelspektroskopisch untersucht. Darüber hinaus wurde die $I(U)$ -Charakteristik des Aromaten des Deca(dodecyl)-C 78 bestimmt. Die durchgeführten Messungen schlossen ebenso die Untersuchung des aliphatischen Molekülbereichs des Hexa(dodecyl)-HBC ein, wobei die hier aufgezeichneten Daten als Referenz gegenüber den Strom/Spannungs-Kurven der Aromaten dienten. Im Interesse einer kurzen Molekülbenennung werden die aromatischen Bereiche des Hexa(dodecyl)-

¹Zum Modell des resonanten Tunnelns siehe auch die Abschnitte 1.1.4 und 1.1.6. Eine ausführliche Beschreibung dieses Modells erfolgt im Abschnitt 4.3.

²HOMO: *Highest Occupied Molecular Orbital*

³LUMO: *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*

HBC, Octa(dodecyl)-C 60 und des Deca(dodecyl)-C 78 im folgenden als C 42, C 60 bzw. C 78 bezeichnet. So ergibt sich für alle aromatischen Systeme die Anzahl der π -konjugierten Kohlenstoffatome aus deren Bezeichnung. Die chemischen Strukturformeln der untersuchten Molekülsysteme sind in Abbildung 4.1 dargestellt. Wie bereits an entsprechender Stelle in Kapitel 3 erwähnt, ist in der vorliegenden Reihe von Verbindungen eine homologe Serie von Aromaten verwirklicht, die sich jeweils durch die Erweiterung des konjugierten Bereichs um jeweils 18 Kohlenstoffatome voneinander unterscheiden. Die zur tunnelspektroskopischen Untersuchung notwendige Immobilisierung der molekularen Spezies wurde über die Prozesse der Selbstaggregation realisiert. Das zweidimensionale Packungsverhalten an der Grenzfläche zu Graphit wurde in den Abschnitten des Kapitels 3 beschrieben.

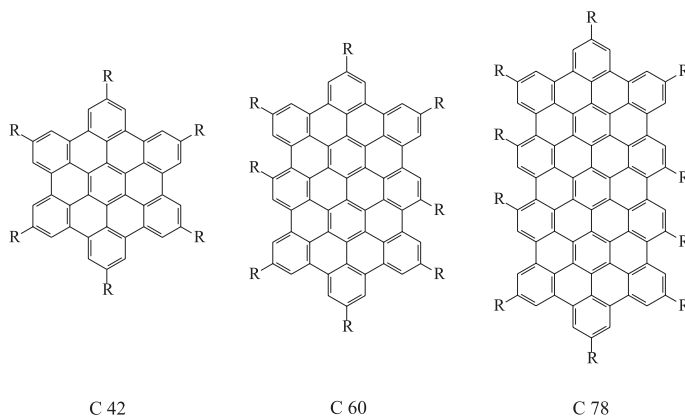


Abbildung 4.1: Strukturformeln der tunnelspektroskopisch untersuchten alkylsubstituierten Aromaten ($R = C_{12}H_{25}$) des Hexa(dodecyl)-HBC, Octa(dodecyl)-C 60 und Deca(dodecyl)-C 78. Die im folgenden benutzte Kurzbezeichnung der Aromaten, die die jeweilige Anzahl der π -konjugierten Kohlenstoffatome widerspiegelt, lautet C 42, C 60 und C 78. Zusätzlich wurden tunnelspektroskopische Messungen am aliphatischen Molekülbereich des Hexa(dodecyl)-HBC durchgeführt, die als Referenz gegenüber den Strom/Spannungs-Kurven der Aromaten dienen.

Mit der homologen Reihe ergibt sich die Möglichkeit einer systematischen tunnelspektroskopischen Untersuchung der elektronischen Moleküleigenschaften. Diese hängen insbesondere von der Form und Größe der konjugierten π -Systeme ab. Während die Molekülbreite jeweils identisch ist, unterscheiden sich die Systeme in der Länge des aromatischen Bereichs. Optische Absorptions- und Fluoreszenzmessungen zeigen eine Verringerung des HOMO/LUMO-Abstands mit steigender Größe des aromatischen Systems. Der C 42-Aromat weist mit 2,7 eV [79] die größte Lücke auf. Beim C 60 und C 78 betragen die Unterschiede der Orbitalenergien 2,3 eV bzw. 2,0 eV [80].

An der Peripherie der Aromaten befinden sich Dodecylketten, die eine eigenständige elektronische Charakteristik aufweisen. Es ist bekannt, daß die σ/σ^* -Übergänge (elektronische Anregungen) in aliphatischen Strukturen bei Wellenlängen unter

170 nm erfolgen [81]. Diese Wellenlänge korrespondiert mit einer vergleichsweise großen HOMO/LUMO-Lücke von mindestens 7,3 eV.

4.2.3 Zielstellung der Messungen

Die erneute Untersuchung des C60 zielte zunächst auf die Bestätigung der aus den Vorversuchen bekannten $I(U)$ -Charakteristik. Für das C78 bestand die Vermutung, daß mit der weiteren Vergrößerung des Aromaten auch eine Zunahme der Strom/Spannungs-Asymmetrie nachgewiesen werden kann. Es sollte überprüft werden, ob die ermittelten tunnelspektroskopischen Daten mit dem Modell des resonanten Tunnelns im Einklang stehen und inwieweit eine Zuordnung zwischen den bekannten elektronischen Eigenschaften der Moleküle (energetische Lage der Grenzorbitale HOMO und LUMO) und den Charakteristika der einzelnen Tunnelspektren gelingt.

Die spätere Auswertung und Interpretation der spektroskopischen Meßdaten basiert auf dem Modell des resonanten Tunnelns und erfolgt unter der grundsätzlichen Annahme des Vorliegens von molekularen Monoschichten.

4.3 Modell des resonanten Tunnelns

Wie oben erwähnt, stützt sich die Auswertung der tunnelspektroskopischen Daten auf das Modell des resonanten Tunnelns. Daher wird an dieser Stelle mit einer ausführlichen Beschreibung dieses Modells begonnen⁴, bevor in den folgenden Abschnitten die $I(U)$ -Kurven vorgestellt und diskutiert werden.

Von besonderer Bedeutung ist die Position des Moleküls im Tunnelspalt und die energetische Lage der Grenzorbitale HOMO und LUMO bezüglich des Fermi-Niveaus E_F des Graphitsubstrats bzw. der STM-Spitze. Im allgemeinen befindet sich das Molekül nicht exakt in der Mitte des Tunnelspals, so daß eine asymmetrische Position hieraus resultiert. Auch hinsichtlich der Grenzorbitalenergien ist in der Regel eine Asymmetrie gegeben, bei der entweder das HOMO oder das LUMO dichter am Fermi-Niveau des Substrats liegt. In Abbildung 4.2 ist schematisch dargestellt, daß sich aufgrund der vorhandenen Asymmetrien eine asymmetrische Stromantwort beim Durchfahren der Spannungsrampe ergibt. In dem hier gezeigten Fall befindet sich das Molekül näher am Substrat als an der STM-Spitze und das HOMO liegt energetisch dichter am Fermi-Niveau als das LUMO. Resonantes Tunneln über das HOMO ist bei der vorgegebenen Spannungsrampe nur für bestimmte negative Pro-

⁴Für eine Einführung siehe die Abschnitte 1.1.4 und 1.1.6.

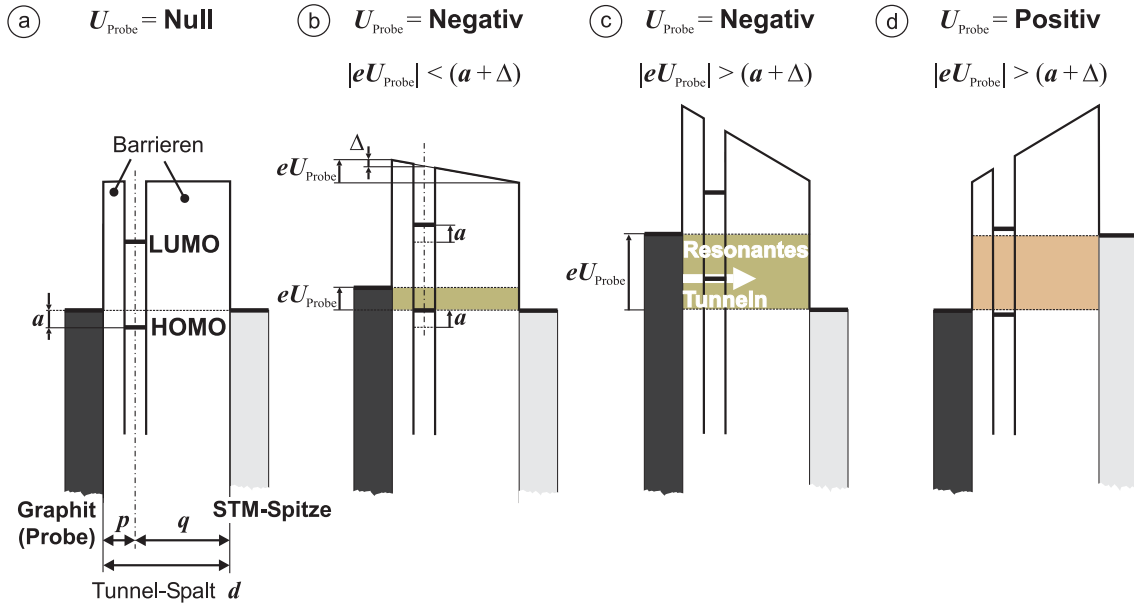


Abbildung 4.2: Schematische Energiediagramme (a–d), die das Tunnelexperiment für verschiedene Probenpotentiale repräsentieren. Durch die Existenz molekularer Zustände (HOMO und LUMO) innerhalb des Tunnelspalts wird die Tunnelbarriere in eine Doppelbarriere aufgespalten. Zur weiteren Erklärung siehe nachfolgenden Text.

- Das Molekül liegt asymmetrisch im Tunnelspalt. p ist der Abstand zwischen Graphit und dem Mittelpunkt des adsorbierten Moleküls, q der verbleibende Spalt zur STM-Spitze. Die HOMO/LUMO-Lücke liegt asymmetrisch bezüglich E_F des Graphits. a bezeichnet den energetischen Abstand zwischen HOMO und E_F . Der Potentialunterschied zwischen den Elektroden Graphit und STM-Spitze beträgt Null (keine Spannung angelegt, die Fermi-Energien E_F der beiden im Tunnelkontakt befindlichen Elektroden liegen auf gleichem Niveau).
- Um das HOMO des adsorbierten Moleküls auf das Fermi-Niveau der gegenüberliegenden Spitzenelektrode anzuheben, ist ein negatives Probenpotential U_{Probe} von mindestens $a + \Delta$ nötig. Der zusätzliche Betrag Δ hängt von der Lage des Moleküls im Tunnelspalt ab. Für den Grenzfall $p = 0$ wäre $\Delta = 0$, aus einer symmetrischen Lage des Moleküls ($p = q$) würde $\Delta = a$ folgen. Ist der vorgegebene Potentialunterschied kleiner als der erforderliche Wert von $a + \Delta$, gibt es keinen resonanten Tunnelbeitrag über das HOMO der adsorbierten Spezies. Das Energiefenster eU_{Probe} , in dem Elektronen aus besetzten Substratzuständen in unbesetzte Zustände der STM-Spitze tunneln, ist markiert.
- Das Probenpotential ist weiterhin negativ. Die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden ist größer als $a + \Delta$. Damit liegt das HOMO innerhalb des markierten Tunnelbereichs, ein zusätzlicher Tunnelbeitrag über dieses Grenzorital wird möglich (Resonantes Tunneln, weiße Pfeilmarkierung), der eine signifikante Erhöhung des Gesamttunnelstroms bewirkt.
- Das Probenpotential ist positiv, sein Betrag wie unter (c). Das Tunneln geschieht in entgegengesetzte Richtung. Wegen der asymmetrischen Position des Moleküls im Tunnelspalt und der asymmetrischen Lage der Grenzorbitale bezüglich E_F des Graphits liegen HOMO und LUMO nicht innerhalb des Energiefensters eU_{Probe} , in dem die Elektronen tunneln. Folglich gibt es in diesem Fall keine resonante Verstärkung des Tunnelstroms.

benspannungswerte möglich. Hingegen ist bei symmetrischer Lage des Moleküls im Tunnelspalt resonantes Tunneln über das HOMO für beide Polaritäten zu erwarten. Die Beträge der Spannungswerte, ab denen Resonanz eintritt (Resonanzschwellenwerte U_{Schwelle}), sollten dann gleich sein.

Es wird deutlich, daß auf der Grundlage des Resonanzmodells verschiedene Fallunterscheidungen möglich sind. Abhängig von den gewählten Randbedingungen (energetische Lage der Grenzorbitale, Position des Moleküls im Tunnelspalt, Polarität der angelegten Spannung und Höhe des Potentialunterschieds zwischen den Tunnelelektroden) lassen sich unterschiedliche Resonanzzustände konstruieren.

4.4 Messung der $I(U)$ -Kurven

Grundvoraussetzung zur Messung der $I(U)$ -Charakteristika war eine stabile Abbildung der molekularen Strukturen. Zudem war eine STM-Bildauflösung gefordert, die eine klare Identifikation der aromatischen Bereiche ermöglichte. Die Aufnahme der spektroskopischen Kurven erfolgte direkt aus dem laufenden STM-Experiment heraus. Der Prozeß der Probenrasterung wurde kurzzeitig unterbrochen und die STM-Spitze zu der zu untersuchenden Position der abgebildeten Adsorbatschicht bewegt. Dieser Vorgang ist problematisch, da aufgrund von Hystereseeffekten bei den piezokeramischen Aktuatoren eine exakte Spitzenpositionierung nicht gewährleistet ist. Die Effekte sind minimal, wenn die notwendigen Wege zur Positionsänderung so klein wie möglich gehalten werden. Aus diesem Grund wurde der gerasterte Bereich der Probenoberfläche auf einen Ausschnitt von etwa $(10 \times 10) \text{ nm}^2$ reduziert. Als Kriterium der Verlässlichkeit der aufgezeichneten spektroskopischen Daten wurden nur solche Messungen anerkannt, bei denen die folgende STM-Aufnahme einen stabilen Bildkontrast lieferte. Zudem wurden nur diejenigen Kurven zur Auswertung der Daten zugelassen, die trotz Streuung der einzelnen $I(U)$ -Datenpunkte einen reproduzierbaren Verlauf aufwiesen. Damit war die Anzahl der für eine Datenauswertung zur Verfügung stehenden Kurven erheblich eingeschränkt. Die im folgenden Abschnitt präsentierten $I(U)$ -Kennlinien sind gemittelte Kurven, die sich aus mehreren Meßreihen ergeben⁵. In Abbildung 4.3 a sind exemplarisch für das C 42 neben der gemittelten $I(U)$ -Kennlinie auch die zur Mittelung berücksichtigten Einzelkurven einer Meßreihe aufgeführt. Sie verdeutlichen die Streuung der Meßwerte. Die Standardabweichung ist in Abbildung 4.3 b in Form von Fehlerbalken angetragen.

Im vorangegangenen Abschnitt 4.3 wurde gezeigt, daß im Rahmen des resonanten Tunnelmodells die Stromantwort beim Durchfahren der Spannungsrampe im ent-

⁵Eine Meßreihe beinhaltet die Aufnahme mehrerer $I(U)$ -Kurven während eines STM-Experiments. Die Wiederholung des STM-Experiments erfolgte an einer neu präparierten Probe (Auftragen der Moleküllösung auf saubere Graphitoberfläche) mit frisch gekniffener STM-Spitze.

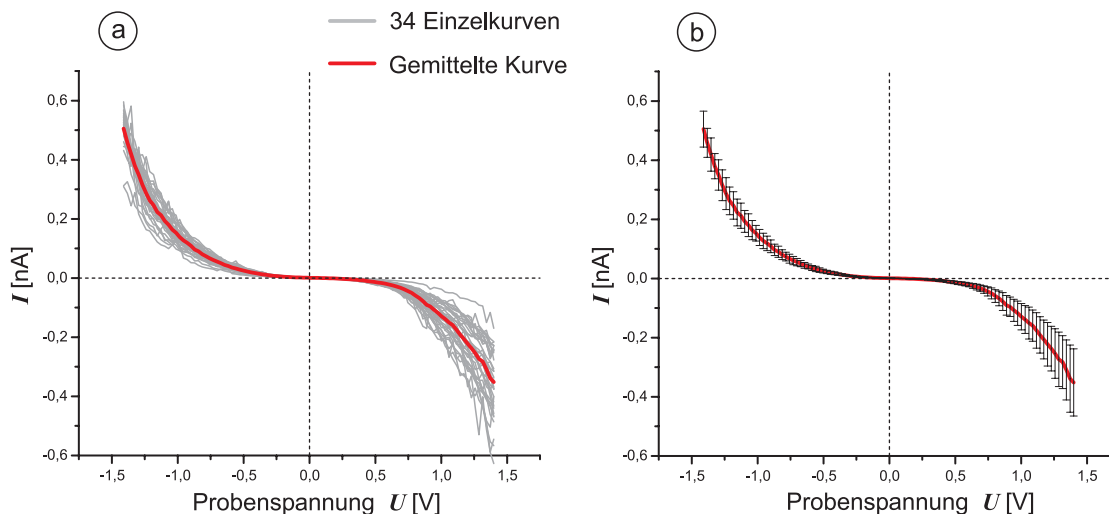


Abbildung 4.3: a) Zur Verdeutlichung der Streuung der spektroskopischen Daten sind exemplarisch für eine Meßreihe die einzeln aufgezeichneten Kurven und die daraus resultierende gemittelte $I(U)$ -Kennlinie für das C 42 dargestellt. b) Für die $I(U)$ -Daten der gemittelten Kurve ist die jeweilige Standardabweichung in Form von Fehlerbalken angegeben. Der Tunnelstrom bei +1,4 V weist die größte Standardabweichung auf: $I = (0,35 \pm 0,11) \text{ nA}$ ($\pm 31\%$). Für die später folgende Normierung der $I(U)$ -Kennlinien (Abschnitt 4.5.3) resultiert daraus ein entsprechender Fehler.

scheidenden Maße von der Lage des Moleküls im Tunnelspalt abhängt. Zur Interpretation der Strom/Spannungs-Kurven sind daher Informationen hinsichtlich der z -Position der STM-Spitze über der untersuchten Spezies während der Datenaufnahme notwendig.

Das tunnelmikroskopische Abbilden der Adsorbatschichten erfolgte einheitlich bei $-1,4$ V. Die Positionierung der STM-Spitze über dem spektroskopisch zu untersuchenden Punkt der Probe wurde bei unverändertem Spannungswert und aktivem Regelkreis durchgeführt. Folglich wurde der Abstand zwischen der Spitze und der Graphitoberfläche entsprechend der Probenspannung von $-1,4$ V und dem gewählten Sollwert des Tunnelstroms eingestellt, bevor der Regelkreis zur Aufzeichnung der $I(U)$ -Kennlinie abgeschaltet wurde. Der zur Bildaufnahme vorgegebene Sollwert für den Tunnelstrom betrug für das C 78 $0,08 \text{ nA}$, sonst $0,5 \text{ nA}$. Der Grund für diesen Unterschied lag darin, daß beim C 78 eine stabile Abbildung der Adsorbatschicht nur für geringe Sollstromwerte möglich war. Das Durchfahren der Spannungsrampe erfolgte von $-1,4$ V nach $+1,4$ V. Da die Probenspannung zur Bildaufzeichnung und der Startwert der Spannungsrampe identisch gewählt wurden, konnte der Anfangspunkt jeder gemessenen Strom/Spannungs-Kurve mit dem Sollwert des Tunnelstroms verglichen werden. Jene Kurven, deren Anfangsstromwerte in extremer Weise vom Sollwert abwichen (um mehr als 40 %), wurden verworfen.

Es sei darauf hingewiesen, daß die Aufzeichnung der Strom/Spannungs-Kurven für die verschiedenen Systeme bei jeweils unterschiedlichen Abständen zwischen Tunnelspitze und Graphitoberfläche erfolgte. Ein konstanter Tunnelabstand für alle Moleküle wäre zum Zwecke der Datenanalyse wünschenswert gewesen, dieser ließ sich jedoch nicht realisieren, da sich der Abstand nicht eindeutig messen und damit einstellen läßt. Die Nichtrealisierbarkeit identischer Tunnelabstände bei elektronisch inäquivalenten Spezies stellt ein grundsätzliches Problem in der Rastertunnelmikroskopie dar und liegt in der Durchführungsweise des Tunnelexperiments begründet: Die für jedes System individuell eingestellte Distanz ergibt sich aus der Tunnelwahrscheinlichkeit entsprechend der elektronischen Eigenschaften. Die Abstandsregulierung erfolgt über die Messung des resultierenden Tunnelstroms und den Abgleich mit dem vorgegebenen Wert für den Sollstrom. Der vom Regelkreis eingestellte Tunnelabstand bleibt prinzipiell unbekannt.

Ein weiteres Problem bei der Durchführung der tunnelspektroskopischen Messungen ergab sich aus der Begrenzung des Meßbereichs für den Tunnelstrom⁶ auf 1 nA und der Tatsache, daß der Tunnelabstand über die Tunnelparameter der Bildaufzeichnung (Spannung und Sollstrom) festgelegt wurde⁷. Es zeigte sich, daß die für den Bildkontrast günstigen Spannungs- und Stromwerte im allgemeinen zu ungeeigneten Tunnelabständen zur Erfassung der $I(U)$ -Daten führten. Dies äußerte sich beispielsweise darin, daß für hohe Spannungswerte der Rampe die Tunnelströme außerhalb des Meßbereichs lagen. In anderen Fällen konnte der zur Verfügung stehende Meßbereich beim Durchfahren der Spannungsrampe nicht effektiv ausgenutzt werden. So mußten bereits für die Bildaufnahme die Strom- und Spannungswerte dem nachfolgenden tunnelspektroskopischen Experiment angepaßt werden. Eine stabile und kontrastreiche Abbildung der Moleküle wurde dadurch wesentlich erschwert.

4.5 Ergebnisse und Diskussion

4.5.1 Vorstellung der gemessenen $I(U)$ -Kurven

Die gemessenen $I(U)$ -Kennlinien sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Es handelt sich um gemittelte Daten mehrerer Meßreihen (siehe hierzu die Ausführungen in Abschnitt 4.4). Die jeweilige Gesamtzahl der Einzelkurven, die für die Mittelung zur Verfügung standen, sind in der Bildunterschrift angegeben.

Die in Abbildung 4.4 gezeigten Strom/Spannungs-Abhängigkeiten der untersuch-

⁶Die Begrenzung ist auf den verwendeten Verstärker zurückzuführen.

⁷Der Grund hierfür liegt in der genutzten kommerziellen Software, mit der eine andere Versuchsdurchführung nicht möglich war.

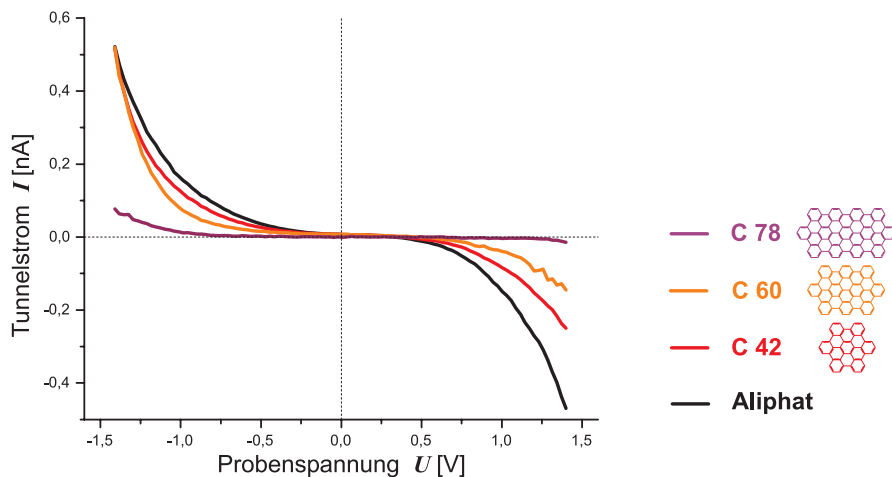


Abbildung 4.4: Gemittelte $I(U)$ -Kennlinien der untersuchten Spezies. Die Spannungsrampe wurde einheitlich von $-1,4\text{ V}$ nach $+1,4\text{ V}$ durchfahren. Der Abstand zwischen Probe und STM-Spitze war jeweils entsprechend einer Probenspannung von $-1,4\text{ V}$ und einem Sollstromwert von $0,5\text{ nA}$ (bzw. $0,08\text{ nA}$ für C 78) eingestellt. Die Anzahl der pro Meßreihe aufgezeichneten Einzelkurven, die für die Mittelung berücksichtigt wurden, ist im folgenden zusammengestellt. Aliphat: 29 und 20; C 42: 34 und 20; C 60: 23, 2 und 3; C 78: 4.

ten Spezies sind unterschiedlich. Während die Kurven der Aromaten einen deutlich asymmetrischen Verlauf bezüglich des Spannungsnullpunkts aufweisen, verhält sich die aliphatische Kennlinie nahezu symmetrisch. Für den Rampenwert von $-1,4\text{ V}$ entsprechen die gemessenen Tunnelströme dem jeweiligen Sollstrom, der für die Bildaufnahme eingestellt war. Dieser betrug beim C 78 $0,08\text{ nA}$, bei den anderen untersuchten Spezies einheitlich $0,5\text{ nA}$. Die für die Aromaten aufgezeichneten Tunnelströme bei $+1,4\text{ V}$ sind signifikant kleiner als bei $-1,4\text{ V}$. Wie im Abschnitt 4.4 erläutert, korrespondieren die gezeigten Kurven mit unterschiedlichen Tunnelabständen. Da sich diese auf die einzelnen $I(U)$ -Charakteristika auswirken, ist es notwendig, die verschiedenen Abstände beim Vergleich der Kurven zu berücksichtigen. Die Möglichkeit, die einzelnen Kurven auf einen einheitlichen Tunnelabstand zu normieren, stützt sich auf die Annahme, daß für *positive* Rampenwerte die $I(U)$ -Charakteristika dominiert sind durch die Tunnelspitze, das Graphitsubstrat und der Distanz zwischen beiden, jedoch *nicht* durch das adsorbierte Molekül. Dieser Sachverhalt wird in den folgenden Abschnitten 4.5.2 und 4.5.3 detailliert erklärt.

4.5.2 Notwendige Annahmen zur Normierung der $I(U)$ -Kurven

Fermi-Niveau und Grenzorbitale

Zur Interpretation der $I(U)$ -Kennlinien und zum Verständnis des Normierungskonzepts sind Informationen zu den elektronischen Strukturen der Moleküle und des Graphitsubstrats von Bedeutung. Das Fermi-Niveau E_F des Graphits liegt bei 4,7 eV [82]. Der angegebene Energiewert ist gleichbedeutend mit der Ionisierungsenergie des Festkörpers. Für die Dodecylketten der Aromaten wird die Ionisierungsenergie auf etwa 10 eV geschätzt. Beispielsweise wird für Undecan ($C_{11}H_{24}$) in der Literatur ein Wert von 9,6 eV angegeben [83]. Der Unterschied in den Ionisierungsenergien von Graphit und Undecan beträgt 4,9 eV. Dies impliziert einen relativ großen energetischen Abstand zwischen dem Fermi-Niveau des Graphits und dem HOMO eines langkettigen Aliphats. Für die Ionisierungsenergie des C 42 findet sich in der Literatur ein Wert von 6,9 eV [84]⁸, aus dem ein Energieunterschied zwischen HOMO und Fermi-Niveau des Graphits von 2,2 eV resultiert.

Da die Adsorption auf Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Partnern beruht, ist eine veränderte energetische Lage der elektronischen Niveaus im Substrat und im Molekül nicht auszuschließen. Der wechselseitige Einfluß auf die elektronischen Strukturen ist allerdings nicht bekannt, so daß zur Abschätzung der Lage der Energieniveaus von HOMO und LUMO des adsorbierten Moleküls relativ zum Fermi-Niveau des Substrats Annahmen notwendig sind. Diese sollen im folgenden vorgestellt werden. Das Fermi-Niveau des Graphitsubstrats wird dabei als konstante Referenzenergie gewählt. Es wird angenommen, daß die HOMO/LUMO-Lücke des Aliphats (~ 7 eV, siehe Abschnitt 4.2.2) von der Adsorption nahezu unbeeinflusst bleibt und daß eine symmetrische Anordnung bezüglich des Fermi-Niveaus des Graphits vorliegt. In diesem einfachen Modell ist die energetische Distanz zwischen dem Fermi-Niveau des Graphits und den Grenzorbitalen des Moleküls etwa 3,5 eV. Aufgrund dieser weiten Entfernung wird ein nennenswerter Einfluß dieser elektronischen Zustände auf die Tunnelwahrscheinlichkeit beim Durchfahren der Spannungsrampe von $\pm 1,4$ V ausgeschlossen. Diese Aussage verliert nicht ihre Gültigkeit, falls eine asymmetrische Anordnung der Grenzorbitale des Aliphats bezüglich des Fermi-Niveaus vorliegt, wie sie sich aus der separaten Betrachtung der Ionisierungsenergien der wechselwirkenden Partner ergibt: Die Energiedifferenzen $E_{\text{HOMO}} - E_F$ und $E_F - E_{\text{LUMO}}$ betragen ~ 5 eV bzw. ~ 2 eV. Durch Anlegen einer Spannung U von $+1,4$ V bzw. $-1,4$ V besitzen die tunnelnden Elektronen nicht die erforderliche Energie eU , um in Resonanz mit dem HOMO oder dem LUMO des im Tunnelspalt befindlichen Moleküls zu treten (siehe hierzu Abbildung 4.2).

⁸Der angegebene Energiewert bezieht sich auf den wasserstoffs substituierten Aromaten (keine Alkylketten).

Zur Abschätzung der relativen Positionen der Grenzorbitale der Aromaten bezüglich E_F werden erneut die energetischen Abstände zwischen HOMO und LUMO (siehe Abschnitt 4.2.2) herangezogen. Wie sich später anhand der Ergebnisse zeigen wird, ist die Annahme einer asymmetrischen Lage beider Grenzorbitale gerechtfertigt, in der das HOMO dichter am Fermi-Niveau des Graphits liegt. Diese Anordnungsweise wurde bereits für andere elektronenreiche⁹ Aromaten vorgeschlagen [85]. Für diesen Fall ist der energetische Unterschied zwischen E_F und dem HOMO des C 42 kleiner als 1,35 eV. Für das C 60 und das C 78 sollte die Energiedifferenz $E_{\text{HOMO}} - E_F$ entsprechend geringer sein (siehe die schematische Darstellung in Abbildung 4.5).

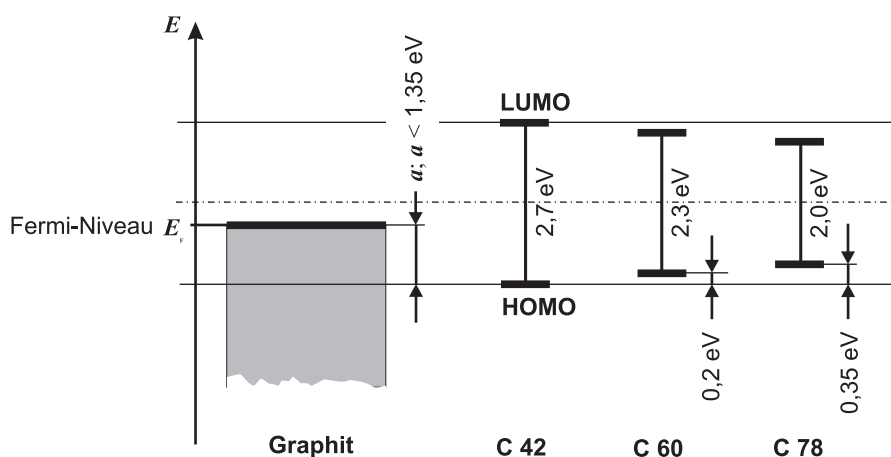


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung für die energetischen Positionen der jeweiligen Grenzorbitale HOMO und LUMO bezüglich E_F des Graphitsubstrats (adsorbierter Fall). Entsprechend der Annahme ist die Anordnung der HOMO/LUMO-Lücke asymmetrisch, wobei das HOMO dichter am Fermi-Niveau liegt. Die genaue Position a ist nicht bekannt. Weiterhin wurde angenommen, daß die Energielücke zwischen den Grenzorbitalen durch die Adsorption nicht verändert wird. Die HOMO/LUMO-Lücken der Aromaten wurden symmetrisch zueinander angeordnet. Daraus resultiert ein kleiner werdender Abstand zwischen HOMO und E_F mit zunehmender Größe des aromatischen Systems. Dieser vermutete Trend wird über die angegebenen Energiedifferenzen von 0,2 eV bzw. 0,35 eV widerspiegelt.

Position des Moleküls im Tunnelspalt

Eine weitere Voraussetzung zum Verständnis der $I(U)$ -Charakteristika ist die Kenntnis über die Lage der tunnelspektroskopisch untersuchten Objekte im Tunnelspalt.

⁹Diese aus der organischen Chemie stammende Bezeichnung bezieht sich auf die Eigenschaft, gegenüber einem Reaktionspartner als Elektronen-Donor aufzutreten. Die Anzahl der zur Verfügung stehenden Elektronen ist hierbei nicht relevant.

Wie bereits im Abschnitt 4.4 geschildert, richtet sich der Abstand zwischen STM-Spitze und Substratoberfläche bzw. Adsorbatschicht nach den Einstellungen für Probenspannung und Sollstrom im Modus der Bildaufnahme und ist spezifisch für jede molekulare Spezies. Es ist gerechtfertigt anzunehmen, daß eine asymmetrische Position des Moleküls im Tunnelspalt realisiert ist, wobei der Substrat/Molekül-Abstand p kleiner ist als der Abstand q zwischen Molekül und STM-Spitze (siehe Abbildung 4.2 a).

4.5.3 Normierung der $I(U)$ -Kurven

Entsprechend der Ausführungen in Abschnitt 4.3 resultiert für die Aromaten aus der asymmetrischen Anordnung ihrer Grenzorbitale bezüglich des Fermi-Niveaus des Graphitsubstrats *und* der asymmetrischen Position im Tunnelspalt eine asymmetrische Stromantwort beim Durchfahren der Spannungsrampe von $-1,4\text{ V}$ nach $+1,4\text{ V}$ [20]. In Abbildung 4.2 c und d wurde schematisch dargestellt, daß bei gleichen Spannungsbeträgen aber unterschiedlicher Polarität zwei verschiedene Situationen hinsichtlich der Tunnelwahrscheinlichkeit entstehen. Nur bei negativer Probenspannung ist ein resonantes Tunneln über das HOMO des adsorbierten Moleküls möglich. Der über die Resonanz realisierte, zusätzliche Beitrag zum Tunnelstrom, der eine Erhöhung des Gesamtstroms bewirkt, ist für positive Probenspannungen nicht gegeben.

Aus dieser Betrachtungsweise folgt ferner, daß innerhalb des Resonanzmodells bei positiven Probenspannungen der Tunnelstrom unabhängig von der jeweils untersuchten Spezies ist. Der Tunnelstrom wird für diesen Fall allein durch die besetzten Zustände der STM-Spitze und den unbesetzten Zuständen des Graphits bestimmt. Aus diesem Grund werden die bei $+1,4\text{ V}$ gemessenen Tunnelströme ($I(U)$ -Kurven in Abbildung 4.4) auf unterschiedlich eingestellte Tunnelabstände q zurückgeführt. Das Ziel der Normierung bestand darin, die abstandsabhängigen Anteile des Tunnelstroms zu unterdrücken (Normierung auf gleiche Tunnelabstände). Als Referenzwert diente der Tunnelstrom der Alkylkurve bei $+1,4\text{ V}$. Zur Normierung der $I(U)$ -Daten der Aromaten wurden sämtliche Stromwerte einer Kurve mit einem konstanten Faktor multipliziert, so daß sich für den Spannungswert $+1,4\text{ V}$ der Stromwert der Alkylkurve ergab. An dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, daß die für $+1,4\text{ V}$ aufgezeichneten Tunnelströme die größten Standardabweichungen aufweisen (siehe Abbildung 4.3). Dies resultiert in einem entsprechenden Fehler in der Normierung.

Das Ergebnis der Normierung ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Die Stromwerte für $+1,4\text{ V}$ sind gleich. Von diesem Strom/Spannungs-Paar ausgehend ist der Verlauf aller Kurven zunächst identisch. Dies trifft für den gesamten positiven Bereich der Spannungsrampe zu und kann als Bestätigung der zuvor getroffenen Annahme ge-

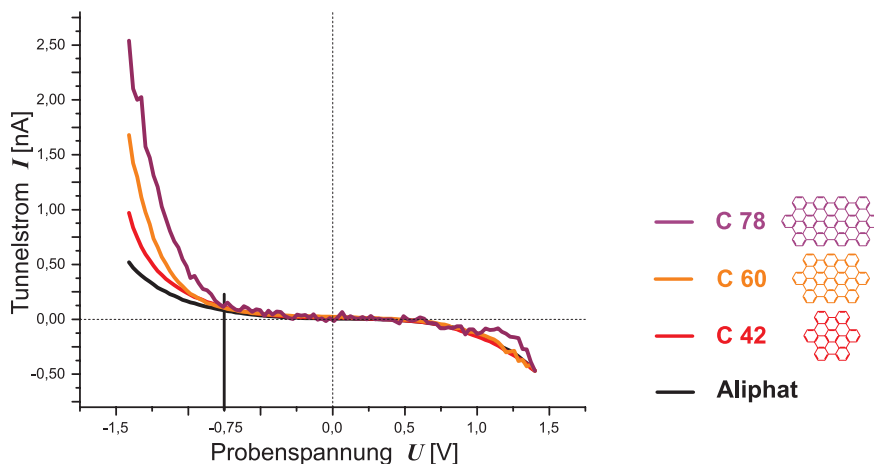
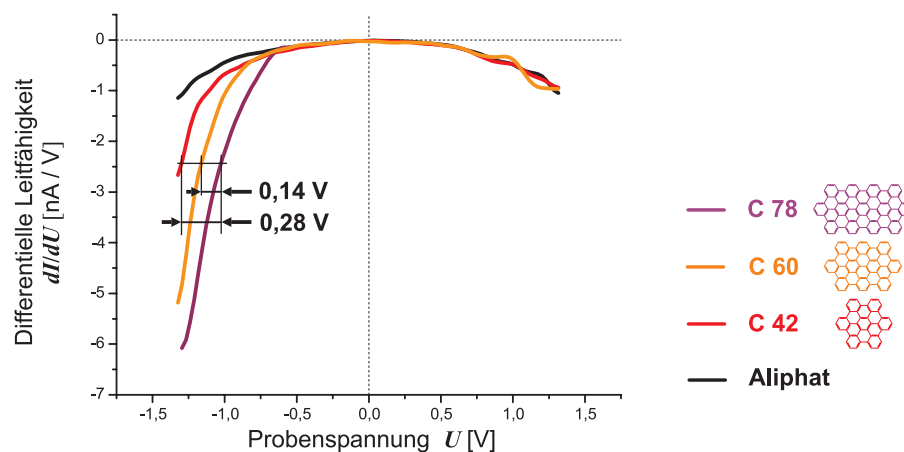


Abbildung 4.6: Normierte $I(U)$ -Kennlinien. Zur Normierung der $I(U)$ -Kurven der Aromaten wurden alle Stromwerte $I(U)$ mit einem entsprechenden Faktor multipliziert, so daß sich für $+1,4\text{ V}$ der gleiche Strom wie für die Alkylkurve ergab. Im folgenden sind die Faktoren angegeben. C 42: 1,88; C 60: 3,24; C 78: 32,9.

wertet werden, daß der Verlauf der Kennlinien für positive Spannungswerte nicht durch das Adsorbat dominiert wird. Der abweichende Kurvenverlauf beim C 78 wird auf eine schlechtere Qualität der Meßwerte in diesem Spannungsbereich (kleineres Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufgrund eines nicht optimal ausgenutzten Meßbereichs (1 nA), siehe originalen Kurvenverlauf in Abbildung 4.4) und auf die geringe Anzahl der für eine Mittelung zur Verfügung stehenden Daten zurückgeführt.

Auf der negativen Seite der Spannungsrampe trennen sich die einzelnen Kennlinien nacheinander. Ab einem Spannungswert von etwa $-0,75\text{ V}$ beginnt zuerst die Kurve des C 78 signifikant anzusteigen, gefolgt von den Kennlinien des C 60 und C 42. Anhand der vorliegenden $I(U)$ -Daten des C 60 und C 42 ist es jedoch nicht möglich, eine genaue Quantifizierung derjenigen Spannungswerte vorzunehmen, ab denen der Übergang zu einem steileren Kurvenanstieg erfolgt. Zur besseren Verdeutlichung der $I(U)$ -Zusammenhänge wurde die differentielle Auftragung dI/dU gegen U gewählt, die in Abbildung 4.7 gezeigt ist¹⁰. Anhand der Ableitungen ist zu erkennen, daß die Steigung aller $I(U)$ -Kurven mit größer werdender negativer Spannung kontinuierlich anwächst und keinen konstanten Wert erreicht. Im Vergleich zur $I(U)$ -Charakteristik des C 78 erreichen die Kurven der beiden anderen Aromaten erst bei größeren ne-

¹⁰Die Ableitungen wurden an zuvor geglätteten $I(U)$ -Kurven erzeugt. Beim C 78 sind die wiedergegebenen dI/dU -Daten auf negative Spannungswerte $U \geq |-0,56\text{ V}|$ beschränkt.

Abbildung 4.7: Ableitungen der $I(U)$ -Kennlinien aus Abbildung 4.6.

gativen Rampenwerten U gleiche Kurvensteigungen. Diese Verschiebung zu höheren Spannungswerten wurde in der Abbildung 4.7 entsprechend markiert.

Zur Quantifizierung der Asymmetrien in den $I(U)$ -Kurven (Abbildung 4.6) wurden für den Rampenwert von $-1,4$ V die Verhältnisse der Tunnelstromwerte der Aromaten zum Tunnelstrom des Aliphats bestimmt. Für die Reihe Aliphat, C 42, C 60, C 78 ergibt sich folgende Beziehung: 1 : 2 : 3 : 5.

4.5.4 Diskussion

Resonantes Tunneln über das HOMO

Ausgehend vom Spannungsnullpunkt wird für das C 78 ab einer Probenspannung von $-0,75$ V ein stärkeres Anwachsen des Tunnelstroms beobachtet. Die hieraus resultierende Asymmetrie im Kurvenverlauf der Strom/Spannungs-Kennlinie lässt sich mit der einsetzenden resonanten Verstärkung des Tunnelstroms über das HOMO erklären. Entsprechend dieser Interpretation hat das HOMO des Aromaten bei $-0,75$ V die Höhe des Fermi-Niveaus der STM-Spitze erreicht (Abbildung 4.2 b). Damit wird ein zusätzlicher Tunnelkanal über dieses Grenzorital geöffnet, der bei einem weiteren Anstieg des Potentialunterschieds zwischen Graphit und STM-Spitze erhalten bleibt.

Das Tunneln über das HOMO läßt sich durch folgenden Mechanismus beschreiben: Da das HOMO bereits vollständig besetzt und eine zusätzliche Besetzung aufgrund des Pauliprinzipis ausgeschlossen ist, muß ein Elektron dieses Molekülorbital verlassen und zur gegenüberliegenden Spitzenelektrode übergehen, bevor ein Elektron vom Graphit nachrücken kann. In diesem Fall würde kurzzeitig eine positive Ladung im Molekül auftreten. Es ist aber auch denkbar, daß die beiden soeben genannten Prozesse gleichzeitig ablaufen. Liegt ein solch konzertierter Mechanismus vor, wird während des Tunnelns keine positive Ladung im Molekül generiert.

Der Resonanzeffekt setzt für die Aromaten C 60 und C 42 erst bei höheren negativen Werten der Spannungsrampe ein. Folglich sind bei diesen Molekülsystemen die Grenzorbitale weiter vom Fermi-Niveau des Graphitsubstrats entfernt. Die energetische Abfolge der Grenzorbitale bezüglich E_F entspricht damit dem in Abbildung 4.5 gezeigten Schema. Im Rahmen des vorgeschlagenen Modells tritt innerhalb des vorgegebenen Spannungsbereichs keine Resonanz für den Aliphaten ein—der Verlauf der Strom/Spannungs-Kurve ist hier nahezu symmetrisch.

Die in Abbildung 4.7 markierten Verschiebungsweiten der Kurven in Richtung höherer negativer Spannungen befinden sich in guter Übereinstimmung mit den in Abbildung 4.5 vorgeschlagenen energetischen Abständen zwischen den HOMOs der Aromaten. Aufgrund der ermittelten Verschiebungsbeträge lassen sich die Spannungsschwellenwerte abschätzen, ab denen für die kleineren aromatischen Systeme Resonanz einsetzt. Demzufolge ist dies für das C 60 bei ca. $-0,9$ V der Fall, für das C 42 bei ca. $-1,0$ V.

Unter der Voraussetzung der Gültigkeit des resonanten Tunnelmodells kann über den jeweiligen Spannungsschwellenwert U_{Schwelle} eine obere und untere Schranke für die Größe a bestimmt werden, die den energetischen Abstand zwischen E_F des Graphits und dem HOMO des adsorbierten Moleküls beschreibt (Abbildung 4.2 a). Hierzu ist die Größe Δ zu berücksichtigen (Abbildung 4.2 b), deren Wert von der Lage des Moleküls im Tunnelspalt abhängt. Für organische flüssigkristalline Molekülsysteme, die auf Graphit *physisorbiert* sind [86], vermuten Mizutani *et al.*, daß Δ im Bereich weniger zehntel Elektronenvolt liegt [32]. Wird Δ vollständig vernachlässigt, entspricht der Energiewert eU_{Schwelle} der Größe a (obere Schranke). Dies trifft auch für den Grenzfall $p = 0$ zu, in dem $\Delta = 0$ gilt. Für $p > 0$ ist die Energie eU_{Schwelle} entsprechend größer als a . Bei einer symmetrischen Position des Moleküls im Tunnelspalt ($p = q$) gilt $\Delta = a$, so daß zum Erreichen des resonanten Zustands ein Potentialunterschied zwischen Graphit- und Spitzenelektrode von $\frac{2a}{e}$ notwendig ist. Folglich stellt $\frac{1}{2} eU_{\text{Schwelle}}$ die untere Schranke für a dar.

Im Abschnitt 4.5.2 wurde für das C 42 ein Abstand a zwischen HOMO und Fermi-Niveau des Graphits vorgeschlagen, der kleiner ist als $1,35$ eV (siehe Abbildung 4.5). Experimentell wurde der Schwellenwert zu $-1,0$ V bestimmt. Die Schlußfolgerung

ist, daß der Abstand a zwischen HOMO und E_F kleiner als 1,0 eV ist. Bei einer von der Adsorption unbeeinflussten HOMO/LUMO-Lücke von 2,7 eV verbleiben mindestens 1,7 eV für den Abstand zwischen E_F und dem LUMO. Dieses Ergebnis kann als Bestätigung für die bislang angenommene Asymmetrie in der Anordnungsweise der Grenzorbitale bezüglich des Fermi-Niveaus gewertet werden. Eine solch asymmetrische Anordnung wird auch für die wasserstoffs substituierten HBCs beschrieben, die in Form dünner Filme auf Gold tunnelspektroskopisch untersucht wurden [87].

Die vorliegenden Ergebnisse sind konsistent mit einer weiteren, zuvor getroffenen Annahme: Das Molekül ist asymmetrisch im Tunnelpalt positioniert, wobei der Abstand zwischen Substrat und Molekül deutlich kleiner ist als der Abstand zwischen Molekül und STM-Spitze. Eine symmetrische Lage ist auszuschließen, da für eine solche Position eine symmetrische Stromantwort zu erwarten gewesen wäre. Das Ausbleiben von resonantem Tunneln über das HOMO bei positiven Spannungen kleiner/gleich +1,4 V ist also eine direkte Folge der asymmetrischen Lage des Moleküls zwischen Substrat und STM-Spitze. Da nach dem zugrunde gelegten Modell ein resonantes Tunneln für positive Spannungen prinzipiell möglich ist, wird dies für Spannungswerte oberhalb von +1,4 V erwartet. Hingegen sollte bei verkleinertem Abstand q zwischen Molekül und STM-Spitze, der sich über eine veränderte Versuchsdurchführung realisieren läßt (siehe Abschnitt 4.4), resonantes Tunneln auch für Rampenwerte kleiner als +1,4 V beobachtet werden. Es ist nicht auszuschließen, daß sich das in diesem Fall veränderte Verhältnis zwischen p und q in signifikanter Weise auf die Größe Δ und damit auch auf den Resonanzschwellenwert auswirkt, ab dem auf der negativen Rampenseite Resonanz beobachtet wird. Mit der Realisierung resonanter Tunnelbeiträge für beide Seiten der Spannungsrampe wäre der Verlust des diodenähnlichen Verlaufs der Strom/Spannungs-Kurven verbunden. Eine gewisse Asymmetrie sollte dennoch bestehen bleiben, da die jeweiligen Resonanzen nicht bei gleichen Spannungsbeträgen einsetzen.

Die geschilderte Problematik verdeutlicht, daß das jeweilige Strom/Spannungs-Verhalten eine Eigenschaft des Gesamtsystems darstellt bzw. von der Versuchsdurchführung abhängt und nicht allein auf das Molekül zurückzuführen ist. Dies zeigt aber auch, daß in einer molekularen Elektronik die Funktionsweise eines Bauelements durch die Randbedingungen variabel gestaltet werden kann.

Ungeklärt ist, welche Rolle der jeweilige Entartungsgrad des HOMO beim resonanten Tunneln spielt bzw. welcher Einfluß von den elektronisch besetzten Molekülzuständen ausgeht, die sich kurz unterhalb des HOMO befinden. Es ist denkbar, daß es in der Reihe der Aromaten unterschiedlich viele Kanäle für das resonante Tunneln gibt und daß ungleiche resonante Tunnelbeiträge daraus resultieren. Konkrete Hinweise diesbezüglich liegen jedoch nicht vor. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt sind für die aromatischen Verbindungen auch keine Angaben darüber möglich, wieviele Molekülorbitale jeweils in Resonanz treten können. Hier müssen quantenmechani-

sche Molekülberechnungen ansetzen, um mehr Einsicht in die elektronischen Strukturen zu erhalten.

Zusammenfassend ist an dieser Stelle festzuhalten, daß unter den Annahmen einer asymmetrisch realisierten Position von HOMO und LUMO bezüglich E_F und einer asymmetrischen Lage des Moleküls im Tunnelspalt mit dem resonanten Tunnelmodell eine widerspruchsfreie Erklärung der $I(U)$ -Charakteristika möglich ist.

Resonantes Tunneln über das LUMO

Aufgrund der Entfernung des LUMO zum Fermi-Niveau des Substrats bzw. der STM-Spitze und der beschriebenen asymmetrischen Position des Moleküls im Tunnelspalt ist das resonante Tunneln über dieses Grenzorital nur bei hinreichend hohen, *positiven* Probenspannungen zu erwarten. In der Reihe der Aromaten sollte das C 78 den kleinsten Spannungsschwellenwert aufweisen. Den vorliegenden $I(U)$ -Daten zufolge ist ein solcher Resonanzfall jedoch nicht eingetreten. Zur Überprüfung der Hypothese vom resonanten Tunneln über das LUMO müßte die Spannungsrampe auf positiver Seite zu entsprechend höheren Werten erweitert werden. Wie zuvor beschrieben, besteht für hohe, positive Spannungswerte aber auch die Möglichkeit des resonanten Tunnelns über das HOMO. Ferner ist aus der Literatur bekannt, daß oberhalb von +1,4 V erhöhte Tunnelraten infolge des virtuellen π^* -Bands des Graphits auftreten [88, 89], die ebenso Berücksichtigung finden müssen.

Hinsichtlich des Tunnelmechanismus kann die LUMO-Resonanz als instantane Besetzung des Grenzorbitals interpretiert werden. Zudem besteht die Möglichkeit, daß der Elektrontransfer auf das Molekül zu einer zwischenzeitlichen Existenz des Molekülanions führt [32]. Es ist allerdings unklar, welche Konsequenzen sich aus der elektronischen Besetzung des LUMO bezüglich der Stabilität des Moleküls ergeben und inwiefern eine Beeinflussung des Meßprozesses resultiert. In jedem Fall tritt während des Tunnelvorgangs eine zusätzliche, negative Ladung im Molekül auf. Wie bereits ausgeführt, ist beim Tunneln über das HOMO das Auftreten einer positiven Ladung im Molekül denkbar aber nicht zwingend notwendig, da ein konzertierter Tunnelmechanismus vorliegen könnte. Ein weiterer Unterschied zum resonanten Tunneln über das HOMO betrifft die effektive Barrierenhöhe. Diese ist im Fall des Tunnelns über das LUMO wesentlich kleiner. Folglich sollte hier der resonante Beitrag zum Tunnelstrom deutlich größer sein als für den Fall der Resonanz über das HOMO. Auch diese Hypothese bleibt experimentell noch zu bestätigen.

Die Entstehung des Molekülanions oder -kations ist im chemischen Sinne als Reduktion bzw. Oxidation der molekularen Spezies zu bezeichnen. Das Einsetzen elektrochemischer Reaktionen ab bestimmten positiven oder negativen Tunnelspannungen, ist *a priori* also nicht auszuschließen. Dies sollte auch auf das Lösungsmittel Tri-

chlorbenzol und die darin gelösten Spuren von Sauerstoff, Wasser und anderer Verunreinigungen zutreffen. Wenngleich das Material beider Elektroden (Graphit und Platin/Iridium) als chemisch inert gilt, ist auch ihre Teilnahme an den Redoxreaktionen in Betracht zu ziehen. Die Beobachtung, daß ein stabiles Abbilden molekularer Strukturen für hohe Spannungen nicht möglich ist, ließe sich unter anderem auf die hier diskutierten Prozesse zurückführen. Desweiteren ist auch das elektrische Feld, das zwischen den beiden Tunnelelektroden besteht¹¹, als mögliche Ursache für Störungen anzusehen, die bei höheren Tunnelspannungen zum vollständigen Verlust des Molekülkontrasts führen bzw. in der Tunnelspektroskopie zu nichtreproduzierbaren $I(U)$ -Kurven.

Alternative Betrachtungsweisen

Die Ergebnisse der Tunnelspektroskopie zeigen, daß der Einfluß der Adsorption auf die energetische Lage der Grenzorbitale beträchtlich ist. Den Ionisierungsenergien zufolge sollte das HOMO des C 42-Aromaten 2,2 eV unterhalb der Fermi-Energie des Graphits liegen. Für das adsorbierte Molekül wurde ein Abstand zum Fermi-Niveau ermittelt, der kleiner als 1,0 eV ist. Die Anhebung des HOMO (und aller anderen Molekülorbitale) relativ zum Fermi-Niveau des Graphits aufgrund der Adsorption beträgt folglich mehr als 1,2 eV! Insofern ist die Frage berechtigt, inwieweit die Vorstellung vom *physisorbierten* Molekül statthaft ist. Wechselwirkungen zwischen Graphit und Aromat im Sinne einer Chemisorption können aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeiten nicht generell ausgeschlossen werden. In diesem Fall kann der adsorbierte Aromat nicht länger als eigenständiges Objekt behandelt werden. Bei einer signifikanten Überlappung von elektronischen Zuständen ist es vielmehr gerechtfertigt, den Aromaten als Erweiterung des Graphit-Festkörpers in z -Richtung zu betrachten. Das resonante Tunnelmodell ist dann nicht mehr anwendbar bzw. muß modifiziert werden.

Es ist festzustellen, daß die vorliegenden $I(U)$ -Kennlinien auch mit einem chemisorbierten Molekül im Einklang stehen. In diesem Fall nimmt die Größe p den Wert Null an und der zuvor angenommene Vakuumspalt zwischen Substrat und Molekül ist nicht länger existent. Durch die Überlappung der Wellenfunktionen von Substrat und Molekül entstehen gemeinsame besetzte und virtuelle Zustände. Der Begriff der Resonanz erhält eine neue Bedeutung: Das resonante Tunneln erfolgt nicht mehr *durch* die Zustände des Moleküls sondern—in Abhängigkeit von der angelegten Spannung—aus den gemeinsamen Zuständen von Substrat und Molekül *heraus* oder in sie *hinein*. Aufgrund der Fixierung der molekularen Zustände an das Substrat ist resonantes Tunneln über das HOMO nur noch für negative Probenspannungen möglich. Hingegen sollte für ein physisorbiertes Molekül der Resonanzzustand

¹¹Die elektrische Feldstärke bei 1 V und 10 Å Tunnelabstand beträgt $10^9 \frac{\text{V}}{\text{m}}$.

auch bei positiven Spannungen realisierbar sein. Eine analoge Argumentation ergibt sich für das LUMO: Bei einem chemisorbierten Molekül ist resonantes Tunneln nur für bestimmte positive Spannungswerte denkbar. Wenngleich eine klare Unterscheidung zwischen den beiden Grenzfällen Physisorption und Chemisorption auf der Basis der hier verfügbaren tunnelspektroskopischen Ergebnisse nicht möglich ist, ergibt sich im Bild der Chemisorption eine einfachere Erklärung für das rastertunnelmikroskopische Abbildungsvermögen von molekularen Doppel- oder Multilagen auf Graphit. Das Modell der Chemisorption beinhaltet die signifikante Überlappung der Wellenfunktionen der Aromaten innerhalb des ausgebildeten Molekülstapels und die elektronische Anbindung an die Zustände des Substrats. In diesem Bild ist eine elektrische Leitfähigkeit entlang der Stapelachse realisiert und der Prozeß des Tunnelns findet zwischen dem obersten Molekül und der STM-Spitze statt. Untermauert wird diese Sichtweise durch hohe Ladungsträgermobilitäten, die für kolumnare flüssigkristalline Phasen von HBC-Verbindungen nachgewiesen werden konnten [18]. Hinweise auf abgebildete Mehrfachschichten hat es für nahezu alle hier untersuchten molekularen Systeme gegeben. Diskussionen zu dieser Problematik wurden im Kapitel 3 für die Systeme Deca(dodecyl)-C 78, Octa(dodecyl)-HBC-cyclophan, Hexa(dodecylphenyl)-HBC und Deca(3,7-dimethyloctyl)-C 114 geführt (Abschnitte 3.7, 3.8, 3.9 und 3.12).

STM-Bildkontrast

Den tunnelspektroskopischen Ergebnissen zufolge sollte der in den STM-Aufnahmen beobachtete Helligkeitsunterschied zwischen den aromatischen und aliphatischen Bereichen im wesentlichen auf resonanzverstärktes Tunneln zurückzuführen sein, welches auf die Positionen der Aromaten beschränkt ist. Zudem haben die STM-Experimente gezeigt, daß ein deutlicher Kontrast in der Regel nur bei höheren Spannungswerten gewährleistet ist. Diese Beobachtung steht im Einklang mit dem Resonanzmodell und ist unabhängig davon, welche Form der Adsorption—Chemisorption oder Physisorption—realisiert ist. Die Alkylketten werden nicht aufgelöst, da die elektronischen Zustände zu weit vom Fermi-Niveau des Graphits entfernt liegen und damit keinen Einfluß auf die Tunnelwahrscheinlichkeit ausüben.

Eine eindeutige Klärung aller Kontrastphänomene auf Grundlage der vorliegenden tunnelspektroskopischen Ergebnisse ist allerdings nicht möglich. Entsprechend dem vorgeschlagenen Resonanzmodell sollte generell kein Molekülkontrast bei Spannungen unterhalb des Schwellenwertes für resonantes Tunneln vorhanden sein. Dies trifft aber nicht zu. Im allgemeinen wird bei sehr geringen Spannungen ein stark abgeschwächter Kontrast beobachtet. Dies zeigt, daß der Kontrast zwischen Aromat und Aliphat nicht allein über resonantes Tunneln hervorgerufen wird. Offenbar ist durch die Adsorption auch eine Beeinflussung der elektronischen Zustände des Graphits

nahe seiner Fermi-Energie gegeben¹², die sich in veränderten Tunnelwahrscheinlichkeiten widerspiegelt.

Entgegen den Erwartungen gelingt auch für positive Probenspannungen die Auflösung von Molekülen. Den präsentierten Modellannahmen zufolge sollte in den STM-Aufnahmen aber keine Unterscheidung zwischen aromatischen und aliphatischen Bereichen möglich sein. Vermutlich spielen Polarisierungseffekte eine Rolle: Die durch das elektrische Feld im Molekül induzierten Dipole wechselwirken mit den elektronischen Zuständen des Substrats und rufen lokal Veränderungen in seiner Zustandsdichte hervor. Die unterschiedliche Polarisierbarkeit der einzelnen Molekülfragmente führt somit zum Kontrast im STM-Bild. Folglich werden nach diesem von Spong *et al.* vorgeschlagenen Modell die Moleküle nur indirekt abgebildet [31].

4.6 Lock-In-Experiment

Die Anwendung der *Lock-In*-Technik (Abschnitt 1.2) zur Messung der Strom/Spannungs-Abhängigkeiten war mit der Absicht verknüpft, die extrem kleinen Veränderungen im Tunnelstrom zu detektieren, die das Einsetzen des resonanten Tunnels kennzeichnen. Auf diese Weise sollten die ermittelten Spannungsschwellenwerte (Abschnitt 4.5.4) präzisiert werden. Darüber hinaus bestand auch die Hoffnung, zusätzliche Merkmale im Strom/Spannungs-Verhalten der Moleküle aufdecken zu können.

Es hat sich gezeigt, daß durch die hochfrequente Spannungsmodulation störende, kapazitive Ströme hervorgerufen werden, die auf den gerätetechnischen Aufbau des STM zurückzuführen sind und auch ohne Vorhandensein der Tunnelelektroden STM-Spitze und Graphitsubstrat¹³ existieren. Die kapazitiven Ströme liegen in der Größenordnung der zu detektierenden Tunnelströme bzw. übertreffen diese und verhindern somit die Aufnahme verwertbarer tunnelspektroskopischer Daten. Während der Testmessungen wurde ebenso festgestellt, daß die Bandbreite¹⁴ des STM-Verstärkers auf Frequenzen unterhalb eines Kilohertz limitiert ist. Höherfrequente Tunnelsignale, wie sie auch beim Rastern der Probenoberfläche im Modus der Bildaufnahme auftreten können, werden nicht bzw. nur unzureichend verstärkt. Folglich können nicht alle elektronischen und topographischen Eigenschaften der Probe abgebildet werden. Eine Resonanzfrequenz des Verstärkers bei ca. 9 kHz, die zu Beeinträchtigungen des Bildkontrasts führen kann, wurde durch den Einbau eines Dämpfungskondensators beseitigt.

Schlußfolgernd bleibt zu sagen, daß der gegenwärtige apparative Aufbau des STM

¹²Nur diese Zustände können bei geringen Spannungen zum Tunnelstrom beitragen.

¹³Auch die Anordnung von Spitze und Probe stellt einen Kondensator dar.

¹⁴Als Bandbreite wird der optimale Verstärkungsbereich bezeichnet.

nicht die Voraussetzungen für die Durchführung eines *Lock-In*-Experiments erfüllt. Im Interesse eines hohen Auflösungsvermögens des STM bei hohen Rastergeschwindigkeiten sollte ein Verstärker benutzt werden, dessen Bandbreite auch den niederen Kilohertzbereich einschließt.

4.7 Zusammenfassung

Die tunnelspektroskopischen Untersuchungen waren auf die Messung von Strom/-Spannungs-Kurven bei fixiertem Abstand zwischen Probe und STM-Spitze gerichtet. Die durchfahrenen Spannungsrampen waren auf $\pm 1,4$ V begrenzt. Untersucht wurden die aromatischen Systeme C 42, C 60 und C 78 sowie die Alkylsubstituenten des C 42-Aromaten. Die Messungen dokumentieren Unterschiede in den $I(U)$ -Kurven, die einerseits auf die elektronischen Eigenschaften der Moleküle zurückgeführt werden, andererseits auf die individuell realisierten Tunnelabstände zwischen Molekül und STM-Spitze.

Während die $I(U)$ -Charakteristik des Aliphaten einen nahezu symmetrischen Kurvenverlauf aufweist, wird für die Aromaten eine Asymmetrie beobachtet, die mit zunehmender Größe des Aromaten verstärkt wird. Die Asymmetrie wird mit resonantem Tunneln über das HOMO erklärt, wobei das resonante Tunneln nur für negative Probenspannungen erfolgt. Die resonante Verstärkung des Tunnelstroms setzt erst ab einem bestimmten Schwellenwert ein. Dieser ist spezifisch für die Aromaten und hängt vom jeweiligen energetischen Abstand zwischen HOMO und Fermi-Niveau des Substrats ab. Je dichter das HOMO am Fermi-Niveau liegt, desto geringer ist die notwendige Probenspannung zum Erreichen der Resonanz und desto ausgeprägter ist die Asymmetrie in der $I(U)$ -Kennlinie. Das C 78 weist den kleinsten Schwellenwert auf, gefolgt vom C 60 und C 42. Der symmetrische Kurvenverlauf beim Aliphaten wird mit dem Ausbleiben einer resonanten Verstärkung erklärt.

Die tunnelspektroskopischen Ergebnisse sind konsistent mit den Annahmen, daß sich die Moleküle innerhalb des Tunnelspalts näher am Substrat befinden und daß die HOMOs der Aromaten dichter am Fermi-Niveau des Graphits liegen. Darüber hinaus ist festzustellen, daß sich die vorliegenden $I(U)$ -Daten sowohl im Bild der Physisorption als auch im Bild der Chemisorption beschreiben lassen. Die raster-tunnelmikroskopische Abbildung von Mehrfachschichten läßt sich hingegen leichter im Rahmen der Chemisorption erklären.

Kapitel 5

Muster über dem Aromaten: Molekül oder Überstruktur des Graphits?

5.1 Einleitung

In den rastertunnelmikroskopischen Aufnahmen der alkylsubstituierten PAHs (Kapitel 3) konnten in einigen Fällen hochaufgelöste Muster (Punkte und Streifen) über den aromatischen Bereichen beobachtet werden. Ihr Ursprung wurde den Aromaten zugeschrieben bzw. einer Faltung der elektronischen Eigenschaften der adsorbierten Aromaten und des darunterliegenden Graphitsubstrats.

Die Ergebnisse der tunnelspektroskopischen Untersuchungen haben aufgezeigt (Kapitel 4), daß resonante Tunnelbeiträge bei den Aromaten zu einer Verstärkung des Tunnelstroms führen, wobei die Resonanz über das HOMO realisiert ist. Da eine solche resonante Verstärkung für den Alkylkettenbereich nicht gegeben ist, wurde geschlußfolgert, daß der in den STM-Aufnahmen beobachtete submolekulare Kontrast zwischen aromatischen und aliphatischen Bereichen maßgeblich aus diesem Unterschied resultiert. Entsprechend dieser Argumentation besteht die Vermutung, daß die über den Aromaten aufgelösten Strukturen auf Unterschiede in der Elektronendichte innerhalb des HOMO zurückgehen. In der Literatur wurden bereits Fälle beschrieben, für die eine gute Übereinstimmung zwischen dem molekularen Kontrast im STM-Bild und der berechneten Elektronendichte des HOMO bzw. des LUMO festgestellt wurde [85, 90, 91].

In diesem Kapitel soll nun überprüft werden, inwiefern die Modellvorstellung von

einer resonanten Verstärkung des Tunnelstroms mit den aufgelösten Punkt- und Streifenmustern vereinbar ist. Die Ausführungen stützen sich insbesondere auf die rastertunnelmikroskopischen Ergebnisse, die für die Aromaten des Deca(dodecyl)-C 78 bzw. des Octa(dodecyl)-C 60 sowie für die Aromaten des selbstaggregierten Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC-Systems vorliegen.

5.2 Streifenmuster beim Deca(dodecyl)-C 78

STM-Kontrast und Grenzorbitale

Eine ausführliche Beschreibung des Streifenmusters wurde im Abschnitt 3.6.4 für das Octa(dodecyl)-C 60 gegeben. Für das Deca(dodecyl)-C 78 konnten ebenfalls Streifen über den aromatischen Bereichen der Adsorbatschicht aufgelöst werden (Abschnitt 3.7.2). Hier wurde eine Übereinstimmung mit der Streifenstruktur des Octa(dodecyl)-C 60 festgestellt.

Die nach der semiempirischen MNDO¹-Methode berechneten Grenzorbitale des freien C 78-Aromaten² (Beschränkung auf vollständig planare Struktur, keine peripheren Alkylketten) sind in Abbildung 5.1 gezeigt.

¹MNDO: *Modified Neglect of Diatomic Overlap*.

²Die Berechnung erfolgte von S. Sinnecker mit dem Programm Gaussian 98 [92], Technische Universität Berlin, die Visualisierung der Orbitale mit dem Programm MOLDEN [93].

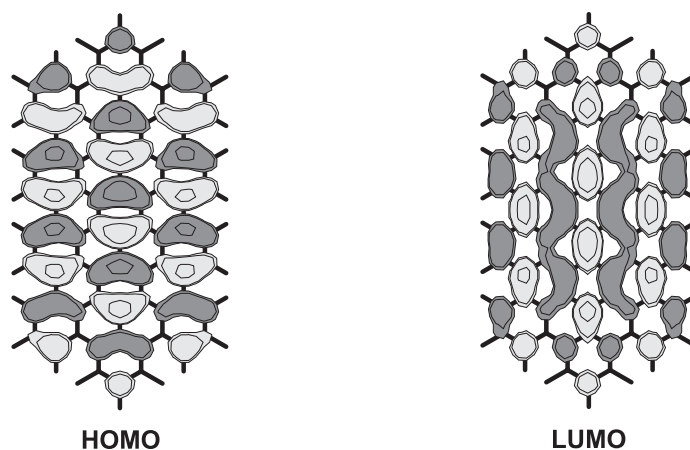


Abbildung 5.1: Grenzorbitale des freien C 78-Aromaten. Die unterschiedlichen Grauwerte repräsentieren die unterschiedlichen Vorzeichen der Wellenfunktion.

Es ist zu erkennen, daß sich die Wellenfunktion des HOMO und des LUMO über das gesamte Molekülgerüst erstreckt und an verschiedenen Positionen Maxima aufweist. Beide Grenzorbitale unterscheiden sich insbesondere in der Anzahl und Ausrichtung der Knotenlinien³. Entlang der Knotenlinien ist die Elektronendichte Null. Daher sollten im Resonanzfall diese Bereiche keinen zusätzlichen Beitrag zum Tunnelstrom liefern. Hingegen sind maximale Werte des Tunnelstroms für diejenigen Orte zu erwarten, an denen die Wellenfunktion und damit auch die Elektronendichte Maxima aufweist. In dem hier vorgeschlagenen Modell hat das jeweilige Vorzeichen der Wellenfunktion keinen Einfluß auf die Tunnelwahrscheinlichkeit.

Das HOMO hat beiderseits der molekularen Längsachse jeweils eine Knotenlinie, das LUMO drei. Quer zur Längsachse können für das HOMO neun solcher Linien identifiziert werden, für das LUMO keine. Entsprechend der Erwartung zeigt der Vergleich mit dem STM-Bildkontrast (Abbildung 5.2) eine gute Übereinstimmung mit der Wellenfunktion des HOMO, während eine Ähnlichkeit mit dem LUMO nicht zu erkennen ist. Die Übereinstimmung mit dem HOMO trifft insbesondere auf die beiderseits zur Molekülachse verlaufenden Knotenlinien zu, die im STM-Bild den Orten geringeren Tunnelstroms zugeordnet werden können und die Bereiche höherer Tunnelwahrscheinlichkeit voneinander abtrennen. Es resultieren drei helle, in Längsrichtung verlaufende Streifen in der STM-Aufnahme. Entlang der Streifen ist eine

³Der Ort, an dem die Wellenfunktion das Vorzeichen wechselt, wird als Knoten bezeichnet.

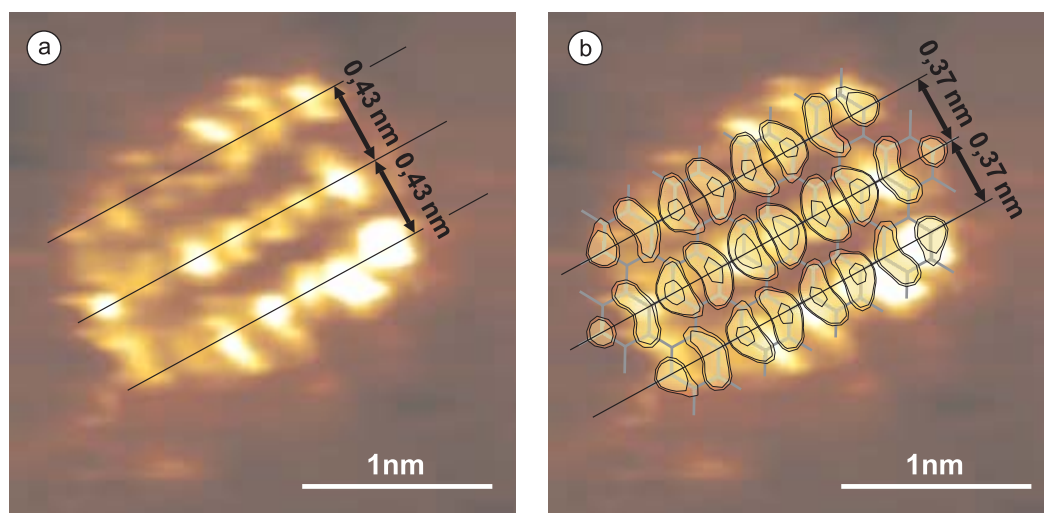


Abbildung 5.2: a) STM-Kontrast innerhalb des aromatischen Bereichs des Deca(dodecyl)-C 78 und b) HOMO zum Vergleich (Vorzeichen der Wellenfunktion wurden nicht spezifiziert). Der Streifenabstand (unter Berücksichtigung mehrerer STM-Aufnahmen) wurde zu $0,43 \pm 0,03$ nm bestimmt, der theoretische Abstand entsprechend des HOMO beträgt hingegen 0,37 nm. Der gezeigte Bildausschnitt entstammt der in Abbildung 3.28 (Abschnitt 3.7.2) gezeigten STM-Aufnahme ($U_{\text{Probe}} = -0,60$ V).

periodische Veränderung der Helligkeit zu erkennen. Eine Zuordnung der Helligkeitsmaxima zu den lokalen Maxima der Wellenfunktion erscheint möglich, wenngleich eine exakte Übereinstimmung nicht gegeben ist. Dies bezieht sich sowohl auf die Positionen als auch auf die Anzahl der Maxima. So ist zu erkennen, daß die beiden äußeren Streifen und die zugehörigen Amplituden der Wellenfunktion nicht genau übereinander liegen. Die Streifen scheinen eher zwischen den Wellenfunktionsmaxima und den Begrenzungskanten des aromatischen Kohlenstoffgerüsts zu verlaufen. Offensichtlich ist keine einfache Zuordnung der Streifen zu den bekannten Struktureigenschaften des Aromaten (Geometrie, elektronische Zustände) möglich. Eine ausführliche Diskussion dieser Problematik, die auch die Möglichkeiten einer durch den Meßprozeß verursachten Strukturverbreiterung bzw. Strukturverkleinerung mit einschließt, erfolgte bereits im Abschnitt 3.6.4 für das Octa(dodecyl)-C 60.

Der in mehreren STM-Aufnahmen bestimmte Streifenabstand⁴ von $(0,43 \pm 0,03)$ nm (Abbildung 5.2 a) steht im Widerspruch zum theoretischen Abstand von 0,37 nm, der sich entsprechend der HOMO-Wellenfunktion ergibt (Abbildung 5.2 b). Der Unterschied muß als Hinweis darauf gewertet werden, daß die beobachteten Streifen *nicht* auf die Elektronendichtemaxima des HOMO zurückzuführen sind. Unterstützend ist folgendes anzuführen: Gemäß der in Abschnitt 4.5.4 geführten Diskussion findet für den C 78-Aromaten⁵ resonantes Tunneln über das HOMO ab einer Probenspannung von $-0,75$ V statt. Die STM-Aufnahmen des Deca(dodecyl)-C 78, die ein deutlich ausgeprägtes Streifenmuster aufweisen (Abbildungen 3.28 und 3.29), wurden hingegen bei Spannungen aufgenommen, die geringfügig unter diesem Wert lagen: $-0,60$ V bzw. $-0,69$ V. Da dem Resonanzmodell zufolge ein deutlicher Streifenkontrast erst bei Spannungswerten *oberhalb* des Resonanzschwellenwertes von $-0,75$ V zu erwarten ist, müssen andere Gründe den beobachteten Kontrast verursachen bzw. dominieren. Dies gilt auch für das Streifenmuster beim Octa(dodecyl)-C 60, das bei einer Spannung von $-0,83$ V aufgelöst werden konnte (Abbildung 3.25 b). Resonantes Tunneln sollte hier jedoch erst ab einer Spannung von $-0,9$ V möglich sein.

Es ist beispielsweise bekannt, daß der Molekülkontrast in entscheidender Weise auch vom darunterliegenden Substrat bzw. von der Adsorptionsposition abhängt [94]. Polarisierungseffekte können ebenso eine Rolle spielen [31]. Es ist denkbar, daß das zwischen STM-Spitze und Substrat existierende elektrische Feld in den Molekülorbitalen des adsorbierten Moleküls (beispielsweise HOMO) Dipole induziert, die mit den elektronischen Zuständen des Graphits wechselwirken und auf diese Weise Veränderungen in der Zustandsdichte des Substrats an lokal definierten Positionen verursachen. Auf diese Weise hinterläßt das Molekül einen spezifischen „Fußabdruck“ auf dem Substrat, der per STM abgebildet wird. Die Diskussion wird in den nächsten Ab-

⁴unter Einbeziehung des Streifenmusters beim Octa(dodecyl)-C 60

⁵Diese im Kapitel 4 eingeführte Kurzbezeichnung bezieht sich auf den aromatischen Bereich des Deca(dodecyl)-C 78. Analog wird mit C 60 der aromatische Bereich des Octa(dodecyl)-C 60 bezeichnet.

schnitten unter Hinzunahme der Ergebnisse vom Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC weitergeführt.

5.3 Punktmuster des Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC

5.3.1 Beschreibung der Muster

Eine ausführliche Beschreibung des an der Grenzfläche zum Graphit ausgebildeten zweidimensionalen Molekulkristalls des Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC⁶ wurde im Abschnitt 3.2 gegeben. Von besonderer Bedeutung für die im folgenden zu diskutierenden Muster ist die außergewöhnlich hohe Stabilität und Reproduzierbarkeit der molekularen Ordnungsstruktur. Eine Helligkeitsmodulation der Aromaten konnte nicht beobachtet werden. Wie bereits beschrieben, nehmen die Elementarzellenvektoren—unabhängig von der Orientierung der jeweils betrachteten Kristalldomäne—definierte Winkel bezüglich der Graphitachsen ein. Eine wichtige Schlußfolgerung war, daß eine ausgeprägte wechselseitige Erkennung zwischen Substrat und Adsorbatmolekülen vorliegt, die dazu führt, daß die polyzyklische Struktur aller Aromaten in gleicher Weise gegenüber dem Graphitgitter ausgerichtet ist und dabei ausschließlich *identische* Adsorptionspositionen eingenommen werden.

Hinsichtlich der über den Aromaten aufgelösten Strukturen wurden zwei unterschiedliche Punktmuster identifiziert, die im folgenden als Muster **1** und Muster **2** bezeichnet werden. Ein gemeinsames Auftreten beider Muster in *einer* STM-Aufnahme konnte bislang nicht nachgewiesen werden. Es wurde also ausschließlich Muster **1** oder Muster **2** beobachtet (Abbildungen 5.3 a–c bzw. d–f).

Beiden Mustern ist gemein, daß sie aus sieben hellen Punkten bestehen, wobei sechs Punkte ringförmig um einen zentral gelegenen Punkt angeordnet sind. Damit liegt eine hexagonale Anordnung der Punkte vor. Die Unterschiede zwischen den Mustern liegen in der Orientierung bezüglich der Graphitachsen und in den Abständen der Punkte zueinander.

Der Abbildung 5.3c ist zu entnehmen, daß Muster **1** um 30° gegenüber den Graphitachsen rotiert ist. Der Abstand zwischen zwei gegenüberliegenden, peripheren Punkten wurde zu $\sim 0,9$ nm bestimmt. Damit beträgt der Abstand zwischen benachbarten Punkten 0,45 nm. Werden die Punkte gedanklich miteinander verbunden, so daß sich drei parallel zueinander verlaufende Linien ergeben, ist eine Ana-

⁶Es handelt sich um eine einfache Reihenstruktur mit schiefwinkliger Elementarzelle (ein Molekül pro Elementarzelle). Die chemische Strukturformel des Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

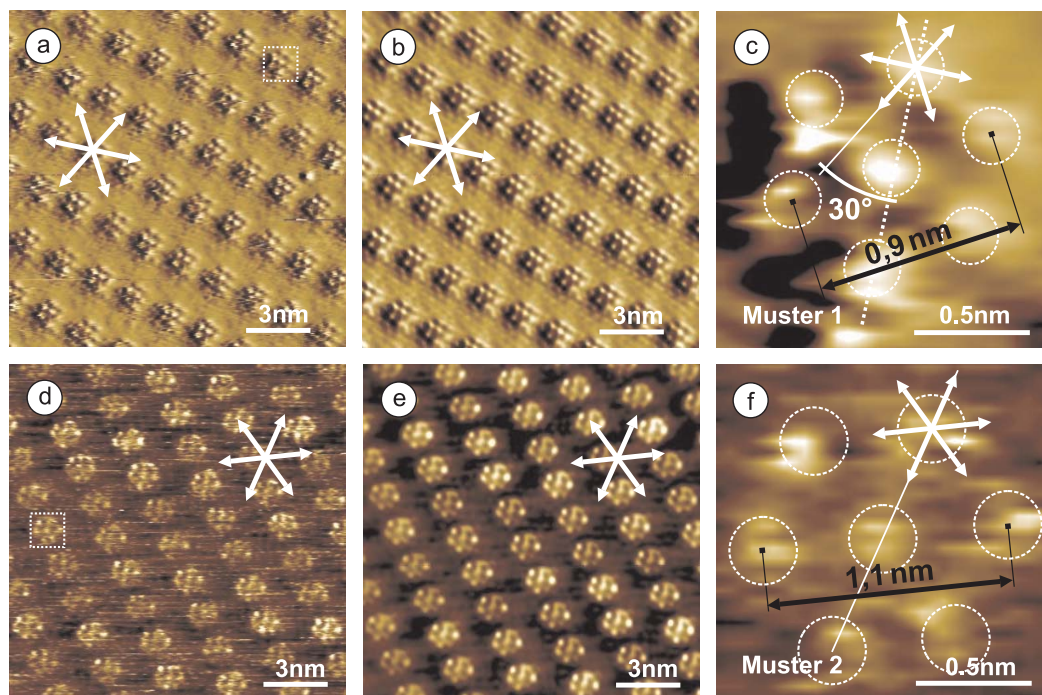


Abbildung 5.3: STM-Strombilder des Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC mit aufgelösten Punktmustern über den Aromaten. In den STM-Aufnahmen wird entweder Muster 1 (a–c) oder Muster 2 (d–f) beobachtet. Beide Muster unterscheiden sich in ihrer Größe und Orientierung bezüglich Graphit. a) und d): Originaldaten. Die gezeigten Molekulkristalle sind identisch, die weißen Pfeile markieren die Ausrichtung des Graphitgitters. b) und e): Gefilterte Bilder. c) und f): Vergrößerte Ausschnitte der in (a) und (d) markierten Gebiete. STM-Abbildungsparameter (a/d): $U_{\text{Probe}} = -0,47 / -0,47 \text{ V}$, $I_{\text{Soll}} = 34/37 \text{ pA}$, $v_{\text{Raster}} = 386/296 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$, ursprünglicher Rasterbereich $(20 \times 20) / (20 \times 20) \text{ nm}^2$.

logie zu den Streifenmustern gegeben, wie sie über den aromatischen Bereichen des Octa(dodecyl)-C 60 und Deca(dodecyl)-C 78 beobachtet wurden. Während die Streifen bzw. Linien in allen drei Fällen entlang der $\sqrt{3}$ -Graphitachsen ausgerichtet sind, gibt es keine Übereinstimmung hinsichtlich der Streifenabstände. Beim Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC ergibt sich der Abstand zu 0,39 nm, beim C 60 und C 78 beträgt dieser 0,43 nm.

Das in Abbildung 5.3 f gezeigte Muster 2 stimmt in seiner Ausrichtung mit der Orientierung der Graphitachsen überein. Der Abstand zwischen gegenüberliegenden, peripheren Punkten beträgt $\sim 1,1 \text{ nm}$. Zwischen benachbarten Punkten ist der Abstand folglich 0,55 nm. Nach Verbindung der Punkte zu drei parallel zueinander verlaufenden Linien bzw. Streifen ergibt sich der Abstand zwischen diesen drei Streifen zu 0,48 nm. Es ist zu betonen, daß die Orientierung der Streifen entlang der Zickzack-

Achsen des Graphitgitters verläuft und nicht—wie bislang über den aromatischen Bereichen der alkylsubstituierten PAHs beobachtet—entlang der sogenannten $\sqrt{3}$ -Achsen, die 30° zu den Zickzack-Achsen verlaufen.

Wie der Bildunterschrift von Abbildung 5.3 zu entnehmen ist, waren die Abbildungsparameter für beide STM-Aufnahmen im Prinzip identisch. Für das Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC konnte das Muster **1** nur einmal beobachtet werden, das Muster **2** hingegen wurde mehrfach reproduziert.

5.3.2 STM-Kontrast und Grenzorbitale

Hinsichtlich des Erscheinungsbildes der Muster (Symmetrie, Anzahl und Abstände der Punkte) liegt die Vermutung nahe, daß der abgebildete Kontrast *direkt* auf den Aromaten zurückzuführen ist. Die Berechnung der Grenzorbitale zeigt (Abbildung 5.4 [60]), daß die Maxima der Elektronendichte des HOMO an der zentralen und an den sechs peripheren benzoiden Subeinheiten⁷ lokalisiert sind. Die Abstände

⁷Die chemische Strukturformel des Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC ist in Abbildung 3.1, Abschnitt 3.2.1 gezeigt.

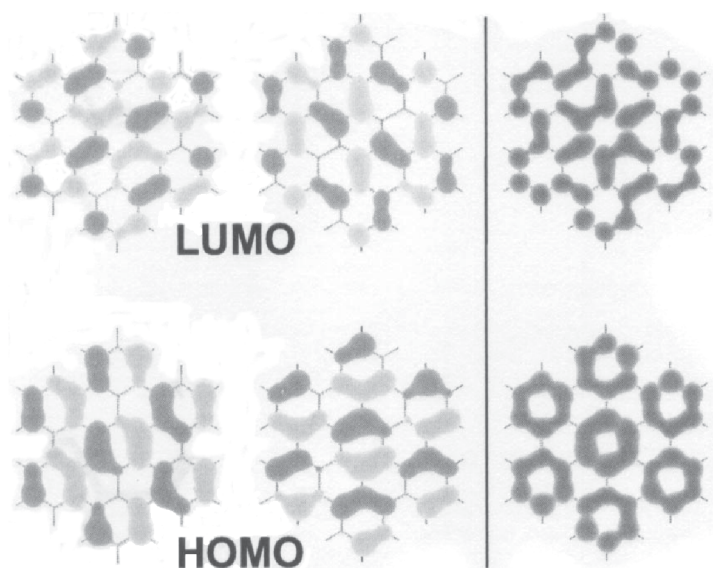


Abbildung 5.4: Nach der semiempirischen PM3-Methode [95, 96] berechnete Grenzorbitale des freien HBC-Moleküls (keine Alkylseitenketten) [60]. In der oberen Reihe sind die Wellenfunktionen des zweifach entarteten LUMO und die dazugehörige Elektronendichte nach Summierung über diese beiden elektronischen Zustände dargestellt (rechts). Die unterschiedlichen Grauwerte (links) repräsentieren die unterschiedlichen Vorzeichen der Wellenfunktion. Die untere Reihe zeigt die entsprechenden Bilder für das HOMO.

untereinander betragen 0,43 nm. Im Rahmen des Modells vom resonanten Tunneln sind das folglich diejenigen sieben Positionen, die im STM-Experiment zu höheren Tunnelströmen führen.

Ein Konflikt ergibt sich aus der Tatsache, daß im STM-Experiment zwei unterschiedliche Muster beobachtet werden. Die Annahme, daß zwei verschiedene Orientierungen des Aromaten auf dem Graphitgitter zur Ausbildung des gleichen Molekülkristalls führen, ist nicht gerechtfertigt. Ein Abbildungsartefakt im Fall des Musters **1** kann ausgeschlossen werden, da diese Struktur unabhängig für zwei weitere Aromaten identifiziert werden konnte: Hexa(dodecyl)-HBC und Mono(*tert.*-butyl)-penta(dodecyl)-HBC (siehe Abbildungen 3.10 c und 3.10 d in Abschnitt 3.3.2 bzw. Abbildung 3.40 in Abschnitt 3.10.3). Ferner kann dies als Hinweis dafür gewertet werden, daß es sich bei Muster **1** um ein typisches Kontrastphänomen für Aromaten mit 42 konjugierten Kohlenstoffatomen handelt.

Im Gegensatz zu Muster **2** spiegelt Muster **1** die plausible Orientierung des adsorbierten Aromaten auf dem Graphitsubstrat wider und die ermittelten Abstände zwischen den Punkten (0,45 nm) entsprechen nahezu exakt der Erwartung gemäß der Positionen maximaler Elektronendichte des HOMO (Abstände dort: 0,43 nm). Die für Muster **2** vorliegende schlechtere Übereinstimmung der gemessenen Punktabstände (0,55 nm) soll an dieser Stelle nicht überinterpretiert werden, da die erforderliche Genauigkeit zur *eindeutigen* Unterscheidung zwischen den beiden Punktabständen 0,45 nm und 0,55 nm nicht gewährleistet ist.

In Analogie zum Octa(dodecyl)-C 60 und Deca(dodecyl)-C 78 steht die Probenspannung, mit der die gezeigten STM-Bilder des Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC (Abbildung 5.3) aufgenommen wurden, im Widerspruch zum Modell des resonanten Tunnelns. Mit $-0,47$ V liegt die Spannung deutlich unterhalb des Resonanzschwellenwertes⁸ von $-1,0$ V. Noch extremer ist die Diskrepanz bei den in dieser Arbeit vorgestellten STM-Bildern des Hexa(dodecyl)-HBC. Das in Abbildung 3.10 c bzw. 3.10 d gezeigte STM-Bild wurde bei einer Probenspannung von $-0,10$ V aufgenommen. Der Grund für die Wahl dieses vergleichsweise geringen Spannungswertes bestand darin, das Graphitgitter zum Zwecke der Bildkalibrierung aufzunehmen. Ein resonantes Tunneln über das HOMO ist für diesen Fall auszuschließen. Daher muß auch hier die Frage aufgeworfen werden, inwieweit die Anwendung des Resonanzmodells zur Erklärung der beobachteten Muster gerechtfertigt ist.

⁸Der Spannungsschwellenwert wurde im Rahmen der tunnelspektroskopischen Untersuchungen für den aromatischen Bereich des Hexa(dodecyl)-HBC (Kurzbezeichnung C 42, 42 konjugierte Kohlenstoffatome) bestimmt (siehe Abschnitt 4.5.4).

5.3.3 Alternative Beschreibung der Muster als Überstruktur des Graphitgitters

Aufgrund der zahlreichen Hinweise, daß die beobachteten Muster nicht auf resonantes Tunneln über die Elektronendichtemaxima der HOMO-Wellenfunktion zurückzuführen sind (*direkte* Abbildung des HOMO), soll in diesem Abschnitt eine alternative Möglichkeit zur Beschreibung der Muster **1** und **2** aufgezeigt werden, die auf den Periodizitäten der Substratgitterstruktur basiert. Entsprechend dieser alternativen Beschreibung wird primär die elektronische Struktur des Graphitgitters abgebildet, die durch die Existenz des adsorbierten Aromaten in einer veränderten Form vorliegt.

Das Auftreten sogenannter Überstrukturen des Graphitgitters in der Nähe von Kristalldefekten ist ein bekanntes Phänomen und wird auf die vom Defekt hervorgerufene Störung der elektronischen Struktur zurückgeführt [97, 98, 99]. Diese Defekte können Stufen und Löcher in der Graphitoberfläche sein, aber auch adsorbierte Atome, Partikel oder Moleküle. Ein häufig beobachtetes Muster ist die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ$ -Überstruktur des Graphitgitters. Bezüglich der in dieser Arbeit untersuchten molekularen Systeme ist in Betracht zu ziehen, daß die elektronischen Zustände des Graphits am Ort des adsorbierten Aromaten in einer ähnlichen Weise gestört sind und die STM-Aufnahme nur ein *indirektes* Abbild der Aromaten wiedergibt. Wie bereits erwähnt, könnten Polarisierungseffekte eine dominierende Rolle spielen. Eine signifikante Überlappung der Wellenfunktionen von Substrat und Adsorbat im Sinne einer Chemisorption ist ebenso nicht auszuschließen (siehe auch die im Abschnitt 4.5.4 geführte Diskussion der tunnelspektroskopischen Ergebnisse).

Das in Abbildung 5.5 a gezeigte Schema gibt Muster **1** als eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ$ -Überstruktur wieder. Die weiß markierten Positionen des Graphitgitters korrespondieren mit den Orten erhöhter Tunnelwahrscheinlichkeit. Wie aus dem Schema hervorgeht, stimmen diese Positionen auch mit den benzoiden Subeinheiten eines adsorbierten Aromaten überein, der sich in der plausiblen Orientierung bezüglich des Graphitgitters befindet. Das gezeigte Schema repräsentiert damit auch den erwarteten STM-Kontrast gemäß der Vorstellung einer resonanten Verstärkung des Tunnelstroms über das HOMO (theoretischer Abstand gegenüberliegender, peripherer Punkte: 0,85 nm, experimenteller Wert: 0,9 nm). Da eine solche Resonanz als Ursache für den Kontrast nicht gesichert ist, können aus der Orientierung des Musters keine Schlußfolgerungen hinsichtlich der Ausrichtung der HBC-Scheiben auf dem Graphitgitter gezogen werden.

Das Schema in Abbildung 5.5 b zeigt Muster **2** als (2×2) -Überstruktur (Abstand gegenüberliegender Punkte: 0,98 nm, aus STM-Aufnahmen bestimmter Wert: 1,1 nm). Die Abstände zwischen den weiß markierten Positionen stimmen nicht mit den Abständen zwischen den benzoiden Subeinheiten des Aromaten überein. Die

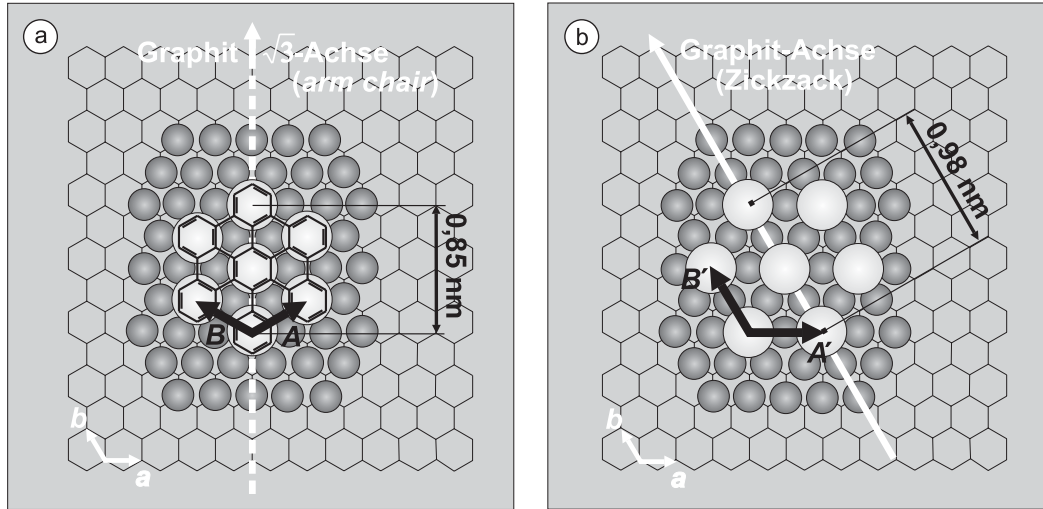


Abbildung 5.5: Schematische Darstellung zur Beschreibung der Muster **1** und **2** als Überstrukturen des Substrats. Es ist bekannt, daß im STM effektiv nur jedes zweite Kohlenstoffatom des Graphitgitters deutlich hervortritt (grau gefüllte Kreise). \vec{a} und \vec{b} sind die Einheitsvektoren des Graphitgitters ($|\vec{a}| = |\vec{b}| = 0,246 \text{ nm}$). Die Positionen der Überstruktur sind durch weiß gefüllte Kreise markiert. a) Muster **1** wird als $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ$ -Struktur beschrieben. $|\vec{A}| = |\vec{B}| = \sqrt{3} \times |\vec{a}| = 0,426 \text{ nm}$. Die Einheitsvektoren \vec{A} und \vec{B} liegen gegenüber \vec{a} und \vec{b} um 30° rotiert. Zusätzlich ist die chemische Strukturformel des Aromaten angegeben. b) Muster **2** wird als (2×2) -Überstruktur beschrieben. Es gilt $|\vec{A}'| = |\vec{B}'| = 2 \times |\vec{a}| = 0,492 \text{ nm}$.

(2×2) -Struktur verläuft in Richtung der Graphitachsen und ist gegenüber der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ$ -Struktur um 30° rotiert.

5.4 Diskussion

Eine Möglichkeit zur Erklärung des Auftretens der beiden Muster **1** und **2** beim Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC ist durch die Annahme gegeben, daß im Fall von Muster **2** mindestens eine zweite Molekülschicht vollständig ausgebildet ist, wobei die Aromaten der zweiten Schicht in definierter Weise über den Positionen der Aromaten der ersten Schicht liegen.

Gegenüber der Monolage resultiert für den Zweierstapel eine veränderte elektronische Situation, die sich in einem veränderten STM-Bildkontrast widerspiegelt. Es ist denkbar, daß die gestapelten Aromaten rotiert zueinander liegen. Demnach ließe sich die (2×2) -Überstruktur auch als Moiré-Muster interpretieren, welches sich aus der Überlagerung der elektronischen Strukturen der gestapelten Aromaten und der elektronischen Struktur des Substrats ergibt. Eine einfache, lineare Addition der

einzelnen Tunnelbeiträge (Substrat, erster Aromat, zweiter Aromat), bei der eine der beteiligten Komponenten aufgrund resonanten Tunnelns dominiert, scheint aber nicht die Ursache für den beobachteten Kontrast zu sein. Für den Fall der Dominanz eines Aromaten (beispielsweise des obersten) bliebe auch die Frage unbeantwortet, warum eine resonante Verstärkung des Tunnelstroms durch den anderen Aromaten des Stapels nicht stattfindet sondern diese Resonanz in signifikanter Weise unterdrückt wird.

Die in Abbildung 5.3 d erkennbare Helligkeitsmodulation der Aromaten unterstützt die Hypothese von einer Doppel- bzw. Mehrfachadsorption (siehe die im Abschnitt 3.9.3 für das Hexa(dodecylphenyl)-HBC geführte Argumentation). Diese nichtperiodische Modulation der Helligkeit der Aromaten kann als Hinweis dafür gewertet werden, daß die vorliegende Stapelung der Aromaten nicht in perfekter Ordnung realisiert ist. Die Einnahme leicht unterschiedlicher Adsorptionspositionen, die hier als Ursache vermutet wird und sich aus einem geringfügigen Versatz und/oder Drehung der Aromaten in der zweiten Schicht bezüglich der Aromaten der ersten Schicht ergibt, kann rastertunnelmikroskopisch jedoch nicht aufgelöst werden.

Muster 1 ist möglicherweise nur für den Fall einer Molekülmonoschicht zu beobachten. Da Muster 1 ebenso für die Molekülsysteme Hexa(dodecyl)-HBC und Mono(*tert.*-butyl)-penta(dodecyl)-HBC identifiziert wurde, können folgende Argumente unterstützend für diese Vermutung angeführt werden:

Beim Hexa(dodecyl)-HBC gelang neben der Abbildung der Aromaten auch die Auflösung des Graphitsubstrats. Dies sollte im Fall einer molekularen Doppelschicht nicht möglich sein.

Für das Mono(*tert.*-butyl)-penta(dodecyl)-HBC ist die Ausbildung von Mehrfachsichten aufgrund der sterisch anspruchsvollen *Tert.*-Butylgruppen deutlich erschwert und damit unwahrscheinlicher.

Die Beobachtung des gleichen Musters bei verschiedenen HBC-Systemen (Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC, Hexa(dodecyl)-HBC, Mono(*tert.*-butyl)-penta(dodecyl)-HBC) zeigt die Unabhängigkeit von dem jeweils ausgebildeten zweidimensionalen Molekülkristall. Dies läßt die Schlußfolgerung zu, daß stets identische Adsorptionspositionen der Aromaten auf dem Substrat verwirklicht sind, die sich als energetisch optimal hinsichtlich der Wechselwirkung zwischen Graphit und Aromat erweisen. Folglich kann davon ausgegangen werden, daß die Aromaten und das Graphitgitter in ihrer Orientierung übereinstimmen und die Aromaten in idealer Weise versetzt auf der obersten Gitterebene eingerastet sind (A-B-A-Stapelschema). Wenngleich für eine solche Ausrichtung der Aromaten eine Übereinstimmung der hellen Punkte in Muster 1 mit den Positionen der benzoiden Subeinheiten gegeben ist, kann dies nicht

als Bestätigung dieser Orientierung bzw. des Resonanzmodells betrachtet werden. Da es keinen eindeutigen Beleg dafür gibt, daß die aufgelösten Strukturen vorrangig und direkt auf die elektronischen Eigenschaften des adsorbierten Aromaten zurückgehen, ist die Beschreibung des Musters **1** als $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ$ -Überstruktur des Graphitgitters ebenso gerechtfertigt. In dieser Beschreibungsweise wird das Muster als Ergebnis der Faltung der elektronischen Eigenschaften des Aromaten und des Graphits betrachtet, die ebenso eine Chemisorption der Aromaten auf Graphit und somit die Ausbildung neuer elektronischer Zustände einschließt. Notwendigerweise liegt bei einer zweiten Adsorptionsschicht eine andere Faltung vor. Das Resultat wurde als Muster **2** bzw. als (2×2) -Überstruktur des Graphitgitters beschrieben. Es ist jedoch hinzuzufügen, daß für die zweite Moleküllage grundsätzlich die Möglichkeit besteht, daß die Aromaten um 30° bezüglich der Aromaten der ersten Schicht gedreht sind. Diese Überlegung erscheint aufgrund des Raumbedarfs der Alkylseitenketten sinnvoll. Wegen der Drehung der Aromaten liegen die ersten Kettensegmente (vom HBC-Gerüst aus betrachtet) nicht mehr direkt übereinander⁹. Bei einer um 30° gedrehten Position der aromatischen Bereiche würde das Punktmuster **2** wiederum mit der Ausrichtung der polyzyklischen Struktur der Aromaten übereinstimmen. Wie bereits erwähnt, trifft die Übereinstimmung aber nicht auf die Punktabstände zu.

Eine Faltung der elektronischen Eigenschaften des Aromaten und des darunterliegenden Graphitsubstrats wird ebenfalls als Ursache für die Entstehung des Streifenmusters beim Octa(dodecyl)-C 60 und Deca(dodecyl)-C 78 in Erwägung gezogen. Darüber hinaus kann auch hier das Vorliegen von adsorbierten Doppel- oder Mehrfachschichten nicht ausgeschlossen werden (Abschnitt 3.7.3). Es könnte also sein, daß erst ein Molekülstapel aus zwei oder mehreren Aromaten das Streifenmuster hervorruft. Die zeitgleiche Auflösung des Graphitgitters wäre notwendig, um diese Hypothese zu widerlegen. Die Beschreibung der Streifenmuster als $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ$ - oder (2×2) -Überstruktur erweist sich als nicht geeignet.

Abschließend sei an das Muster beim Deca(dodecyl)-C 84 erinnert (siehe Abbildung 3.18, Abschnitt 3.4.2). Hier konnte die Ausrichtung des Aromaten nach dem Graphitgitter zweifelsfrei nachgewiesen werden. Eine dem Muster **1** analoge Punktstruktur wurde aber nicht beobachtet. Ähnlich dem Muster **2** ist die aufgelöste Struktur größer, als es entsprechend den benzoiden Subeinheiten des HBC-Kohlenstoffgerüsts zu erwarten ist. Als Erklärung für dieses Kontrastphänomen wurde ebenso eine Faltung der elektronischen Eigenschaften von Substrat und Adsorbat vorgeschlagen. Insofern unterstützt auch diese Interpretation die Aussage, daß die beobachteten Muster über den Aromaten keine direkte Abbildung der HOMO-Wellenfunktion darstellen, die durch resonantes Tunneln hervorgerufen werden.

⁹Vergleiche die in Abbildung 3.36 gezeigten Stapelmöglichkeiten der Aromaten des Hexa(dodecylphenyl)-HBC. Die gedrehten Positionen der oberen Aromaten werden hier durch den Raumbedarf der peripheren Phenylgruppen verursacht.

5.5 Zusammenfassung

Die Erklärung der Punkt- und Streifenmuster über resonantes Tunneln durch die HOMO-Elektronendichte eines einzelnen, auf Graphit adsorbierten Moleküls als dominierende Kontrastursache ist nicht widerspruchsfrei. Der Widerspruch ergibt sich vorrangig aus den zu weiten Abständen zwischen den Streifen bzw. den Punkten des Musters **2**, die sich schlecht mit den molekularen Strukturen der jeweiligen Aromaten vereinbaren lassen. Ebenso gibt es Hinweise dafür, daß die Muster auch unterhalb der Resonanzschwellenspannungen abgebildet werden können.

Es wurde gezeigt, daß zur Interpretation der über den HBC-Scheiben aufgelösten Punktmuster eine Berücksichtigung des darunterliegenden Substratgitters sinnvoll ist. Durch Einbeziehung des Graphits konnte der beobachtete Kontrast als Faltung der elektronischen Eigenschaften des Substrats und des Adsorbats beschrieben werden. Demnach ergibt sich der Kontrast auch nicht als einfache, lineare Addition der Tunnelbeiträge, die durch die beteiligten Einzelkomponenten hervorgerufen werden.

Die im Fall des Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC beobachteten Muster **1** und **2** ließen sich als $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ$ bzw. (2×2) -Überstruktur des Graphitgitters beschreiben. Das Auftreten der zwei verschiedenen Muster bei sonst gleicher Struktur des zweidimensionalen Molekülkristalls wird mit einer unterschiedlichen Anzahl an Adsorbatschichten erklärt. Die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ$ -Struktur, die auch für die Systeme Hexa(dodecyl)-HBC und Mono(*tert.*-butyl)-penta(dodecyl)-HBC beobachtet wurde, stellt möglicherweise den charakteristischen STM-Kontrast der HBC-Scheiben (42 konjugierte Kohlenstoffatome) dar, wenn die Aromaten als Monoschicht vorliegen und dabei die plausiblen Orientierungen gegenüber dem Graphitgitter einnehmen.

Das Auftreten der (2×2) -Überstruktur liegt dann vermutlich in einer Doppel- oder Mehrfachadsorption der Aromaten begründet. Über die Orientierung der Aromaten in den höheren Schichten lassen sich mit Hilfe der STM-Aufnahmen keine Aussagen treffen. Eine gedrehte Anordnung bezüglich der Aromaten der darunterliegenden Schicht erscheint wegen des Raumbedarfs der peripheren Alkylketten plausibel.

Die Streifenmuster, die charakteristisch für die PAHs mit mehr als 42 konjugierten Kohlenstoffatomen sind (Octa(dodecyl)-C 60 und Deca(dodecyl)-C 78), sind ebenso als Resultat der Faltung der elektronischen Eigenschaften des Substrats und der Adsorbatmoleküle zu betrachten und es ist prinzipiell nicht auszuschließen, daß sich der beobachtete Kontrast erst über die Stapelung mehrerer Aromaten ergibt. Die Beschreibung der Streifenmuster als $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ$ oder (2×2) -Überstruktur erweist sich als nicht geeignet.

Kapitel 6

Abschließende Betrachtung und Ausblick

Die in den nachfolgenden Abschnitten formulierten Schlußfolgerungen basieren im wesentlichen auf einer zusammenhängenden Betrachtung der vorliegenden STM-Ergebnisse unter Einbeziehung der Ergebnisse der durchgeführten Computersimulationen (MM und MD). Das Ziel besteht vor allem darin, Aussagen mit allgemeingültigem Charakter abzuleiten. Es sei darauf hingewiesen, daß sich die Aussagen auf die in dieser Arbeit untersuchten alkylsubstituierten PAHs beziehen, die an der Grenzfläche zwischen organischer Lösung und der Basalfläche von Graphit geordnete Strukturen ausbilden.

6.1 Selbstaggregation

Die polyzyklischen Kohlenstoffgerüste der aromatischen Molekülbereiche werden infolge der Adsorption nach dem Substratgitter ausgerichtet und nehmen bezüglich der obersten Graphitlage bevorzugt eine versetzte Anordnung ein, die der typischen A–B–A-Stapelung innerhalb des Graphitschichtkristalls entspricht. Die peripheren Alkylketten fungieren als Abstandhalter zwischen den flach adsorbierten Aromaten und bestimmen somit das molekulare Packungsverhalten. Es konnte gezeigt werden, daß häufig nicht alle Kettenabschnitte an der Adsorption auf dem Substrat beteiligt sind. Dennoch werden stabile, hochgeordnete Adsorbatsysteme ausgebildet. In Extremfällen sind mehrere Seitenketten von der Adsorption auf dem Substrat ausgeschlossen, was zu hexagonalen Anordnungen der HBC-Scheiben führen kann. Dieses Ergebnis impliziert, daß die Alkylketten keine notwendige Voraussetzung für die Adsorption und Selbstaggregation der Aromaten darstellen. Insofern ist auch die

Aussage gerechtfertigt, daß die aromatischen Bereiche die Adsorption dominieren. Unabhängig vom molekularen System und unabhängig von der vorliegenden Ordnungsstruktur ist die an der unmittelbaren Grenzfläche zum Graphit realisierte Packungsdichte des Alkylbereichs vermutlich nahezu konstant. Wenngleich die Strukturen als dicht gepackt klassifiziert werden können, sollte im Vergleich zu den kristallinen, zweidimensionalen Ordnungsstrukturen reiner Alkane die Packungsdichte jedoch geringfügig kleiner sein.

Die molekularen Packungsstrukturen werden durch Elementarzellen beschrieben, die eine definierte Ausrichtung auf dem Graphitsubstrat einnehmen. Aufgrund der Symmetrie der Graphitstruktur ergeben sich 12 Orientierungen der Elementarzelle bzw. des Molekülkristalls, die durch Symmetrioperationen (Drehung¹ um 60° oder Spiegelung an einer Substratachse) ineinander überführbar sind. Hiervon abweichende Orientierungen werden nicht beobachtet. Die definierte Ausrichtung der Elementarzelle auf dem Graphitgitter weist auf eine sehr ausgeprägte Substrat/Adsorbat-Erkennung und auf optimierte Wechselwirkungskräfte innerhalb des Grenzflächensystems hin (Graphit/Molekül- und Molekül/Molekül-Wechselwirkungen). Bei den ausgebildeten Ordnungsstrukturen handelt es sich im allgemeinen um kommensurable Molekülpackungen. Damit ist die Definition der Elementarzellenvektoren der molekularen Packung über eine Linearkombination der Einheitsvektoren des Graphitgitters mit ganzzahligen Koeffizienten möglich.

Während die Aromaten auf der Graphitoberfläche als fixiert betrachtet werden können, trifft dies für den Alkylbereich nicht zu. In einem eng begrenzten Rahmen, der durch die realisierte Packungsdichte vorgegeben ist, finden Bewegungen und Konformationsänderungen statt. Die Alkylketten liegen auf dem Graphit vorzugsweise in einer *all-trans*-Konformation und parallel zueinander, wobei die Kettenebenen senkrecht bezüglich der Substratoberfläche ausgerichtet sind und entlang der Graphitachsen verlaufen. Ein Interdigitieren der Alkylketten von benachbarten Molekülen findet in der Regel nicht statt. Zum Zwecke einer homogenen Raumausfüllung bzw. Flächenbedeckung, in der eine hohe Packungsdichte verwirklicht ist, treten Abweichungen von der idealen *all-trans*-Kettenkonformation auf. Die Ketten sind also nicht vollständig gestreckt.

Die rastertunnelmikroskopischen Ergebnisse zeigen ferner, daß *sterische* Faktoren die Anordnung der Moleküle untereinander bestimmen. So konnte für das Mono(*tert.*-butyl)-penta(dodecyl)-HBC eine hexagonale Gitteranordnung aus Molekültrimeren und Einzelmolekülen dokumentiert werden (Rosettenstruktur), die in einer vorangegangenen Studie für eine monobromierte, pentaalkylsubstituierte HBC-Verbindung beobachtet wurde. Zum damaligen Zeitpunkt wurde das Zustandekommen dieser hochkomplexen Ordnungsstruktur über gerichtete intermolekulare Wechselwirkungen erklärt, die über die Bromatome vermittelt werden. Die erneute Beobach-

¹Die Drehachse steht senkrecht zur Adsorbatschicht.

tung der Rosettenstruktur für das Mono(*tert.*-butyl)-penta(dodecyl)-HBC zeigt jedoch, daß chemisch funktionelle Kopplungskomponenten nicht zwingend notwendig sind. Die sterische Dominanz spiegelt sich auch in den Ordnungsstrukturen anderer HBC-Verbindungen wieder, die sich hinsichtlich ihrer Molekülsymmetrie bzw. ihres peripheren Substitutionsmusters einander ähneln. Beispielsweise sind die Packungsstrukturen des Di(hexenyl)-tetra(dodecyl)-HBC und Octa(dodecyl)-HBC-cyclophan im Rahmen des experimentellen Fehlers identisch. Dies trifft auch für das Hexa(dodecylphenyl)-HBC und Hexa(tetradecyl)-HBC² zu. Geometrisch ähnlich sind die Molekülpackungen der Systeme Hexa(decyl)- und Hexa(dodecyl)-HBC, die sich in der Länge der peripheren Alkylketten voneinander unterscheiden. Zum Zwecke eines tiefgründigen Verständnisses der Selbstaggregation sollten in zukünftigen Studien die Einflüsse sterischer Faktoren weiter systematisch untersucht werden.

Die rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen haben auch ergeben, daß die molekularen Ordnungsstrukturen nicht auf die zwei Dimensionen der Substratoberfläche begrenzt sein müssen. Die Ausbildung von Mehrfachschichten ist prinzipiell möglich, ebenso die Abbildung dieser mit dem Rastertunnelmikroskop. Die aufgelösten Ordnungsstrukturen des Octa(dodecyl)-HBC-cyclophans gaben Hinweise dahingehend, daß mindestens vier gestapelte HBC-Scheiben rastertunnelmikroskopisch abgebildet werden können.

Mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie ist es nahezu unmöglich, zwischen vollständig ausgebildeten Einfach- und Mehrfachschichten eindeutig zu unterscheiden. Der Nachweis für das Abbilden einer Einfachschicht scheint nur dann möglich zu sein, wenn zeitgleich das darunter liegende Graphitgitter aufgelöst werden kann. Dies bedeutet aber nicht, daß bei nachfolgend veränderten Tunnelparametern erneut Doppel- oder Mehrfachschichten abgebildet werden. Die molekulare Ordnung in der zweiten und jeder weiteren Schicht orientiert sich an den Positionen der aromatischen Scheiben der vorangegangenen Ebene. Übereinander gestapelte Aromaten sind das Ergebnis, wobei die Ursache hierfür in den attraktiven π - π -Wechselwirkungen zu sehen ist. Es ist anzunehmen, daß mit zunehmender Stapelhöhe die Ordnung in *z*-Richtung abnimmt und schließlich zusammenbricht, was insbesondere auf die Anwesenheit der schlechter geordneten aliphatischen Seitenketten³ zurückzuführen ist. Insofern sollten zeitlich stabile Architekturen auf wenige Molekülschichten begrenzt sein, möglicherweise nur auf zwei oder drei Lagen. Hier könnten auch Untersuchungen an HBC-Systemen anschließen, die *chirale* Substituenten tragen. Es ist denkbar, daß die sterische Information in die dreidimensionale Packungsstruktur hineingetragen wird und hier den Aufbau definierter Aromatenstapel von hoher Ordnung und Stabilität bewirkt.

²Diese HBC-Verbindung wurde bereits in einer früheren Arbeit untersucht.

³Als besonders problematisch werden verzweigte Alkylseitenketten beurteilt.

6.2 Tunnelspektroskopie

In den tunnelspektroskopischen Untersuchungen, die auf die Aufnahme von lokalen Strom/Spannungs-Kurven über einzelnen Molekülen bzw. Molekülfragmenten bei definiertem Abstand Substrat/Tunnelspitze gerichtet waren, wurde der Frage nachgegangen, wie der Verlauf der Kurven von der Größe des Aromaten und damit von den elektronischen Eigenschaften des Moleküls abhängt.

Für die Messungen standen drei verschieden große Aromaten einer homologen Serie zur Verfügung, was eine systematische Untersuchung der elektronischen Strukturen ermöglichte. Es handelte sich um alkylsubstituierte PAHs mit 42, 60 bzw. 78 konjugierten Kohlenstoffatomen im aromatischen Bereich (C 42, C 60 und C 78). Mit zunehmender Größe der Aromaten ist eine Verringerung des energetischen Abstands zwischen den Grenzorbitalen HOMO und LUMO verbunden. Gegenüber den aromatischen Systemen ist die HOMO/LUMO-Lücke bei den aliphatischen Seitenketten vergleichsweise groß. Diese Unterschiede in den elektronischen Eigenschaften konnten durch die tunnelspektroskopischen Messungen nachgewiesen werden. Für die aromatischen Systeme wurde ein asymmetrischer Verlauf der Strom/Spannungs-Kurven beobachtet, wobei die Asymmetrie mit zunehmender Größe des Aromaten—also mit abnehmendem HOMO/LUMO-Abstand—verstärkt wird. Die über den Alkylketten aufgenommenen Kurven sind nahezu symmetrisch und unterscheiden sich kaum von der Kennlinie des Systems Graphit/Tunnelspitze.

Der asymmetrische Kurvenverlauf im Fall der Aromaten wird auf die asymmetrische Lage von HOMO und LUMO bezüglich des Fermi-Niveaus des Graphitsubstrats *und* auf die asymmetrische Lage des Moleküls im Tunnelspalt zurückgeführt. Aufgrund des geringen energetischen Abstands zwischen Fermi-Niveau und HOMO ist für *negative* Probenspannungen resonantes Tunneln über dieses Molekülorbital möglich, was eine Verstärkung des Tunnelstroms auf dieser Seite der Spannungsrampe bewirkt und zu einer Asymmetrie in den Strom/Spannungs-Kennlinien führt. Resonanzverstärktes Tunneln wird für den Alkylbereich ausgeschlossen. Dies liegt in der weiten Entfernung der aliphatischen Grenzorbitale vom Fermi-Niveau des Substrats begründet. Für die verschiedenen Aromaten setzt die Resonanz bei unterschiedlichen Probenspannungen ein. Den kleinsten Spannungsschwellenwert besitzt das C 78. Folglich ist hier der kleinste Abstand zwischen HOMO und Fermi-Energie realisiert. Diese Tatsache spiegelt sich in einer ausgeprägten Strom/Spannungs-Asymmetrie wider, die weniger intensiv für die kleineren Aromaten C 60 und C 42 ist. Die Ursache hierfür wird im größer werdenden Abstand des jeweiligen HOMO zum Fermi-Niveau des Graphits gesehen, der eine höhere Probenspannung für resonantes Tunneln erzwingt. Mit Hilfe des jeweiligen Schwellenspannungswertes, ab dem Resonanz einsetzt, läßt sich der energetische Abstand zwischen dem Fermi-Niveau des Graphits und dem HOMO des adsorbierten Aromaten abschätzen. Für den adsorbierten C 42-Aromaten konnte gezeigt werden, daß die Position des HOMO er-

heblich höher liegt als im nichtadsorbierten, freien Molekül. Dies impliziert Wechselwirkungen zwischen dem Substrat und Adsorbat, die weitaus stärker sind, als es im Fall einer Physisorption möglich ist. Insofern wird die Beschreibung der Adsorption der aromatischen Molekülbereiche im Sinne einer Chemisorption in Betracht gezogen. Auch in diesem Bild lassen sich die beobachteten Asymmetrien der Strom/Spannungs-Kennlinien widerspruchsfrei erklären.

Den rastertunnelspektroskopischen Ergebnissen zufolge fand kein resonantes Tunneln über das HOMO bei *positiven* Probenspannungen statt. Die Ursache liegt wahrscheinlich in der stark asymmetrischen Lage des Moleküls zwischen Graphit und Tunnelspitze begründet: Das Molekül befindet sich wesentlich dichter am Substrat als an der Tunnelspitze. Es besteht die Vermutung, daß bei einem physisorbierten Aromaten und einer symmetrischen Positionierung des Moleküls im Tunnelspalt (durch Verringerung des Abstands zwischen Molekül und Tunnelspitze, die sich über die Vorgabe geeigneter Tunnelparameter Spannung und Sollstrom realisieren läßt) resonantes Tunneln über das HOMO für beide Spannungspolaritäten möglich ist. Das Gesamtergebnis wäre eine symmetrische Stromantwort. Bei einer Ausdehnung der Spannungsrampe zu höheren positiven Probenspannungswerten ist auch ein resonanzverstärktes Tunneln über das LUMO denkbar. Dies sollte sowohl für einen physisorbierten als auch für einen chemisorbierten Aromaten zutreffen. Weiterführende tunnelspektroskopische Untersuchungen sollten die Aufklärung der Abhängigkeit der Strom/Spannungs-Charakteristika von den experimentellen Randbedingungen verfolgen. Für die Entwicklung einer molekularen Elektronik sind solche Studien von herausragendem Interesse, da es prinzipiell möglich sein sollte, mit *einem* Molekül verschiedenartige Elektronentransferprozesse zu generieren.

6.3 Tunnelkontrast

Die Nichtauflösbarkeit der Alkylseitenketten wird zum einen auf das Ausbleiben resonanter Tunnelbeiträge zurückgeführt, zum anderen auf die stattfindenden Konformationsänderungen und Positionswechsel *sowie* auf ihre nichtideal periodischen Anordnungen auf dem Graphitgitter. Ferner wird nicht ausgeschlossen, daß Ketten-segmente teilweise in den Freiraum oberhalb der Adsorbatschicht ragen. Aufgrund der Wechselwirkungen mit der rasternden Tunnelspitze besteht die Möglichkeit, daß der Abbildungsprozeß gestört wird und damit das Auflösungsvermögen über dem aliphatischen Bereich eingeschränkt ist.

Die Tunnelwahrscheinlichkeit über den Positionen der Aromaten ist vergleichsweise hoch und verursacht den Kontrast zwischen aliphatischen und aromatischen Bereichen. Der Kontrast kann jedoch nicht allein auf resonanzverstärktes Tunneln zurückgeführt werden. Diese Schlußfolgerung resultiert aus der Beobachtung, daß ein Kon-

trast zwischen Aromaten und Aliphaten auch für Tunnelspannungen unterhalb des jeweiligen Resonanzschwellenwertes verzeichnet wird. Wenngleich resonantes Tunneln für diese Fälle ausgeschlossen werden muß, ist eine aktive Beteiligung des HOMO an der Kontrastentstehung dennoch in Betracht zu ziehen. So wurden beispielsweise Polarisierungseffekte diskutiert, die durch das elektrische Feld zwischen Substrat und Tunnelspitze hervorgerufen werden. In diesem Szenario werden primär die durch den Aromaten veränderten bzw. gestörten elektronischen Zustände des Graphits rastertunnelmikroskopisch abgebildet. Zusätzlich können elektronische Wechselwirkungen zwischen Aromat und Graphit im Sinne einer Chemisorption vorhanden sein, die ebenso eine Modifikation der elektronischen Struktur des Substrats bewirken. Zudem wäre in diesem Fall der Tunnelabstand zwischen den Elektroden signifikant reduziert, da der Aromat als Erweiterung des Graphitsubstrats in z -Richtung betrachtet werden kann.

Das Auftreten einer *periodischen* Helligkeitsmodulation der Aromaten (hell/dunkel-Wechsel) wird mit unterschiedlichen Adsorptionspositionen der aromatischen Scheiben auf dem Graphitsubstrat erklärt, die elektronische Inäquivalenzen der Aromaten und damit Unterschiede in den Tunnelwahrscheinlichkeiten hervorrufen. So könnten die aromatischen Bereiche—abhängig vom jeweils betrachteten System—beispielsweise abwechselnd in einer A–B–A- und A–B–C-Stapelweise auf dem Substrat angeordnet sein, Fehladsorptionen aufweisen (z.B. A–B–B) oder geringfügig gedrehte Orientierungen bezüglich des Graphitgitters einnehmen. Die erreichte Auflösung der tunnelmikroskopischen Aufnahmen läßt diesbezüglich jedoch keine gesicherten Aussagen zu. Die Ursache dafür, daß die Aromaten in periodischer Weise unterschiedliche Positionen auf dem Substratgitter besetzen, die nicht notwendigerweise energetisch gleichwertig sind, ist mit dem Bestreben des Grenzflächensystems (inklusive der Alkylseitenketten) zu erklären, seine Gesamtenergie (Freie Enthalpie) zu minimieren. *A priori* sind keine Aussagen darüber zulässig, welche Adsorptionsposition des Aromaten die höchste Tunnelwahrscheinlichkeit aufweist und damit am deutlichsten abgebildet wird. Hier muß eine quantenmechanische Behandlung der Problematik ansetzen, die die verschiedenen Tunnelvorgänge modelliert. Bei einer *nichtperiodischen* Helligkeitsmodulation der Aromaten besteht die Möglichkeit, daß diese das Resultat einer Mehrfachadsorption ist. Geringfügige Variationen in der Stapelweise der Aromaten können hierbei der Grund für die elektronischen Unterschiede der ausgebildeten Aggregate sein.

Die Fähigkeit des Rastertunnelmikroskops, mehrere übereinandergeschichtete Aromaten abzubilden, wird mit der hohen Beweglichkeit der Ladungsträger innerhalb des aromatischen Stapels erklärt. Aufgrund der π – π -Wechselwirkungen, die ebenso eine signifikante Überlappung der elektronischen Zustände einschließt, sollte auch eine elektronische Anbindung des Aromatenstapel an das Graphitsubstrat realisiert sein, die eine detektierbare elektrische Leitfähigkeit ermöglicht. Entsprechend dieser Modellvorstellung findet der Tunnelprozeß lediglich zwischen Tunnelspitze und dem

obersten Aromaten des Stapels statt⁴. Da eine solche Leitfähigkeit für die peripheren Alkylsubstituenten ausgeschlossen wird, ist bei Mehrfachsichten die Tunnelwahrscheinlichkeit für diese Bereiche praktisch Null. Es ist anzunehmen, daß zur Aufrechterhaltung des vorgegebenen Sollstroms der Abstand zwischen Tunnelspitze und Substrat durch die Regelung des Mikroskops verringert wird⁵, so daß die rasternde Spitze lokal in die Adsorbatschichten eindringt und manipulativ auf die Ordnungsstrukturen einwirkt bzw. ein weiteres Anwachsen der aromatischen Türme verhindert. Aus diesem Grund wird für zukünftige Studien vorgeschlagen, die Länge der Alkylketten zu reduzieren, um den isolierenden Bereich zwischen den Aromaten auf ein Minimum zu begrenzen.

Abschließend seien die Punkt- und Streifenmuster genannt, die über den aromatischen Scheiben aufgelöst werden können. Es handelt sich um charakteristische Kontrastphänome, deren Ursache in der Faltung der elektronischen Eigenschaften des Moleküls und des darunterliegenden Substrats gesehen wird. Diese Interpretation stünde auch im Einklang mit der Beschreibung der adsorbierten Aromaten als chemisorbierte Spezies. Die Erklärung der Muster durch eine einfache, lineare Addition der Tunnelbeiträge der am Tunnelprozeß beteiligten Einzelkomponenten Substrat und Adsorbat ist nicht möglich. Streifenmuster werden typischerweise für die größeren Aromaten mit 60 und 78 konjugierten Kohlenstoffatomen beobachtet. Die Punktmuster treten häufig bei den HBC-Verbindungen in Erscheinung. Eine direkte Abbildung der Elektronendichte des HOMO aufgrund von Resonanzeffekten wird weitgehend ausgeschlossen. Ungeachtet dessen ist eine aktive Beteiligung des HOMO an der Kontrastentstehung in Erwägung zu ziehen. Die Punktmuster treten meist in zwei Varianten auf, wobei es sich als geeignet erwiesen hat, diese als $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ$ bzw. als (2×2) -Überstruktur des Graphitgitters zu beschreiben. Die Ergebnisse weisen darauf hin, daß die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ$ -Struktur im Fall einer molekularen Monolage beobachtet wird, während die (2×2) -Überstruktur ein Indiz für das Vorliegen einer aromatischen Doppel- oder Mehrfachsicht ist. Für das Deca(dodecyl)-C 84 wurde ebenso ein charakteristisches Punktmuster dokumentiert. Die Beschreibung als $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ$ oder (2×2) -Überstruktur ist hier jedoch nicht möglich. Weiterführende Studien sollten sich eingehend mit diesen Kontrastphänomenen beschäftigen und ihre Abhängigkeit von der Wahl der Tunnelparameter—insbesondere von der Spannungspolarität—untersuchen.

⁴Dies gilt nicht für die Bereiche des Stapels, in denen die Orbitale nicht überlappen (wenn die Aromaten z.B. weit versetzt zueinander liegen).

⁵Dies trifft auch für den *constant-height*-Modus zu, da die Regelung zu keinem Zeitpunkt der Probenrasterung tatsächlich Null ist. Insofern ist die Bezeichnung *quasi-constant-height*-Modus zutreffender.

Zusammenfassung

Mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie (*Scanning Tunneling Microscopy*, STM) wurden *in situ* das Ordnungsverhalten und die elektronischen Eigenschaften verschiedener alkylsubstituierter, polyzyklischer Aromaten (*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, PAHs) an der Grenzfläche zwischen organischer Lösung und der Basalfläche von Graphit untersucht. Im speziellen handelte es sich bei den aromatischen Molekülen um Hexabenzocoronene (HBC) mit 42 π -konjugierten Kohlenstoffatomen und um größere Aromaten, die sich formal vom HBC ableiten lassen. Der größte hier studierte alkylsubstituierte Aromat besitzt 114 π -konjugierte Kohlenstoffatome. Aufgrund der polyzyklischen Struktur der aromatischen Kohlenstoffgerüste und aufgrund ihrer Größe können die Aromaten bereits als nanoskalige Ausschnitte einer Graphitlage betrachtet werden. Zur Untersuchung der elektronischen Eigenschaften wurden lokal über einzelnen Molekülen bzw. Molekülfragmenten Strom/Spannungs-Kurven aufgenommen (Rastertunnelspektroskopie).

Unterstützend zu den rastertunnelmikroskopischen Experimenten wurden kraftfeldbasierte Computersimulationen durchgeführt, um das Ordnungsverhalten der molekularen Systeme aufzuklären. Ein wesentliches Ziel der Arbeit bestand darin, die Selbstaggregation der molekularen Systeme in Abhängigkeit von der Form und Größe der Aromaten zu studieren. Die Untersuchungen zur Selbstaggregation waren insbesondere auf ein besseres Verständnis des Wechselspiels zwischen aromatischem Molekülbereich und den peripheren, löslichkeitsvermittelnden Alkylsubstituenten gerichtet.

Im allgemeinen bilden die alkylsubstituierten PAHs kommensurable Molekülgitter auf der Graphitoberfläche aus. Das Packungsverhalten der flach adsorbierten Aromaten wird in entscheidender Weise durch die peripheren Alkylketten bestimmt, die die Abstände zwischen den aromatischen Molekülzentren definieren. Es zeigte sich, daß einige der molekularen Anordnungen dadurch gekennzeichnet sind, daß nicht alle Alkylketten bzw. Kettensegmente am Adsorptionsprozeß beteiligt sind. In Extremfällen führt dies zur Ausbildung hexagonaler Packungsstrukturen der Aromaten. Es zeigte sich ebenso, daß die molekularen Ordnungsstrukturen nicht auf

die zwei Dimensionen der Substratoberfläche begrenzt sein müssen. Bei der Ausbildung von Mehrfachschichten orientieren sich die Aromaten an den aromatischen Positionen der darunterliegenden Ebene. Als Ursache für die Übereinanderstapelung der Aromaten werden die attraktiven π - π -Wechselwirkungen angeführt. Es besteht die Vermutung, daß durch die Stapelung der Aromaten auch eine signifikante Überlappung der elektronischen Zustände vorhanden ist, die eine gewisse Leitfähigkeit entlang der Stapelachsen hervorruft und somit die Abbildung der Mehrfachschichten in der Rastertunnelmikroskopie ermöglicht. Daher ist es naheliegend, auch die Wechselwirkungen zwischen den Aromaten und dem Graphitsubstrat als Chemisorption zu beschreiben. Diese Sichtweise wird durch die Ergebnisse der rastertunnelspektroskopischen Untersuchungen unterstützt. Diese sagen aus, daß die elektronischen Niveaus der Moleküle aufgrund der Adsorption in beträchtlichem Maße angehoben wurden (~ 1 eV). Bei Wechselwirkungen zwischen Substrat und Adsorbat im Sinne einer Physisorption sollten solch starke Veränderungen der molekularen Eigenschaften nicht möglich sein. Infolge der Chemisorption dürfen die adsorbierten Aromaten nicht länger als eigenständige Objekte betrachtet werden. Aus diesem Grund müssen auch die in den rastertunnelmikroskopischen Aufnahmen aufgelösten Punkt- bzw. Streifenmuster als Ergebnis einer Faltung der elektronischen Eigenschaften von Substrat und Adsorbat gesehen werden.

Die unterschiedlich stark ausgeprägte Asymmetrie der Strom/Spannungs-Kennlinien der verschiedenen Aromaten wird über resonanzverstärktes Tunneln begründet, wobei die Resonanz über die jeweiligen HOMOs⁶ erfolgt, die energetisch unterschiedlich weit vom Fermi-Niveau des Substrats entfernt liegen. Bei allen Aromaten ist jedoch der energetische Abstand zwischen HOMO und Fermi-Niveau kleiner als der Abstand zwischen Fermi-Niveau und LUMO⁷. Dies erklärt, warum die Resonanz über das HOMO bei bestimmten negativen Probenspannungen möglich ist und resonantes Tunneln über das LUMO bei positiven Spannungen der vorgegebenen Spannungsrampe ausbleibt.

Die in den rastertunnelmikroskopischen Aufnahmen beobachteten Helligkeitsunterschiede zwischen den Aromaten werden durch unterschiedlich eingenommene Adsorptionspositionen erklärt, die die elektronischen Nichtäquivalenzen der Aromaten hervorrufen und die im Falle hochgeordneter Molekülmonoschichten periodisch auftreten. Nichtperiodische Helligkeitsmodulationen bei offenbar perfekt geordneten Molekülkristallen geben Anlaß zur Annahme, daß molekulare Mehrfachschichten vorhanden sind. Vermutlich führen bereits kleinste Variationen in der Schichtung der aromatischen Molekülbereiche zu signifikanten Leitfähigkeitsunterschieden zwischen den einzelnen Aromatenstapeln.

⁶Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO

⁷Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO

Anhang A

Abkürzungen

| | |
|------|--|
| 2D | zweidimensional |
| 3D | dreidimensional |
| HBC | Hexabenzocoronen |
| HOMO | <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> |
| MD | Molekulardynamik |
| MM | <i>Molecular Mechanics</i> (energetische Strukturminimierung) |
| LUMO | <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> |
| PAH | <i>Polycyclic Aromatic Hydrocarbon</i> |
| STM | <i>Scanning Tunneling Microscopy</i> bzw. <i>Scanning Tunneling Microscope</i> |
| UV | ultraviolett |

Anhang B

Physikalische Größen und Konstanten

| | |
|---|--|
| d | Tunnelabstand |
| $e = 1,60219 \times 10^{-19} \text{ C}$ | Elementarladung |
| E_{F} | Fermi-Energie |
| $f(E)$ | Fermi-Funktion |
| Φ | Austrittsarbeit |
| $\overline{\Phi}$ | mittlere Austrittsarbeit |
| $h = 6,62618 \times 10^{-34} \text{ J s}$ | Plancksches Wirkungsquantum |
| $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ | |
| I | Tunnelstrom |
| I_{Soll} | Sollwert des Tunnelstroms (Regelgröße) |
| $k_{\text{B}} = 1,38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ | Boltzmannsche Konstante |
| m_{e} | effektive Masse des Elektrons |
| $N_{\text{A}} = 6,02204 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ | Avogadrosche Konstante |
| p | Abstand zwischen Substrat und Molekül |
| q | Abstand zwischen Molekül und STM-Spitze |
| T | Temperatur |
| U | Tunnelspannung, allgemein |
| U_{Probe} | Tunnelspannung, Potential der Probe |
| U_{Schwelle} | Spannungswert, ab dem resonantes Tunneln erfolgt |
| v_{Raster} | Rastergeschwindigkeit |

Umrechnung der verwendeten Energie- und Längeneinheiten in die entsprechenden SI-Einheiten¹: 1 kcal = 4,19 kJ, 1 Å = 0,1 nm.

¹SI, *The International System of Units*

Publikationen im Rahmen der Dissertation

S. Ito, P. T. Herwig, T. Böhme, J. P. Rabe, W. Rettig und K. Müllen: „Bishexa-*peri*-hexabenzocoronenyl: A ‚Superbiphenyl‘ “. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7698.

P. Samorí, A. Fechtenkötter, F. Jäckel, T. Böhme, K. Müllen und J. P. Rabe: „Supramolecular Staircase via Self-Assembly of Disklike Molecules at the Solid/Liquid Interface“. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11462.

Referenzen

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 57.
- [2] G. Binnig, C. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930.
- [3] M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, B. G. Teubner, Stuttgart, **1994**.
- [4] D. M. Eigler, E. K. Schweizer, *Science* **1990**, *344*, 524.
- [5] M. F. Crommie, C. P. Lutz, D. M. Eigler, *Science* **1993**, *262*, 218.
- [6] G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2541.
- [7] G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, *254*, 1312.
- [8] A. Semenov, J. P. Spatz, M. Möller, J.-M. Lehn, B. Sell, D. Schubert, C. H. Weidl, U. S. Schubert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 2547.
- [9] S. Guo, L. Konopny, R. Popovitz-Biro, H. Cohen, H. Porteanu, E. Lifshitz, M. Lahav, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *221*, 9589.
- [10] M. Böringer, W.-D. Schneider, R. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 792.
- [11] H. Engelkamp, S. Middelbeek, R. J. M. Nolte, *Science* **1999**, *284*, 785.
- [12] M. Wells, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3988.
- [13] A. P. Saab, G. D. Stucky, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 462.
- [14] T. Christ, B. Glösen, A. Greiner, A. Kettner, R. Sander, V. Stümpflen, V. Tsukruk, J. H. Wendorff, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 48.
- [15] T. Goodson III, W. Li, A. Gharavi, L. Yu, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 639.
- [16] G. M. Wallraff, W. D. Hinsberg, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1801.
- [17] A. M. van de Craats, J. M. Warman, K. Müllen, Y. Geerts, J. D. Brand, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 36.

- [18] A. M. van de Craats, J. M. Warman, A. Fichtenkötter, J. D. Brand, M. A. Harbison, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1469.
- [19] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525.
- [20] A. Stabel, P. Herwig, K. Müllen, J. P. Rabe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1609.
- [21] R. Epsch, *Struktur, Dynamik und elektronische Eigenschaften polykondensierter Aromaten*, Dissertation, Humboldt-Universität zu Berlin, **1999**.
- [22] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*, Cambridge University Press, Cambridge, **1994**.
- [23] H.-J. Güntherodt, R. Wiesendanger, *Scanning Tunneling Microscopy I-III*, Springer Verlag, Heidelberg, **1992, 1993**.
- [24] N. J. DiNardo, *Nanoscale Characterization of Surfaces and Interfaces*, VCH, Weinheim, **1994**.
- [25] W. A. Harrison, *Phys. Rev.* **1961**, *123*, 85.
- [26] J. Frenkel, *Phys. Rev.* **1930**, *36*, 1604.
- [27] J. R. Oppenheimer, *Phys. Rev.* **1928**, *13*, 66.
- [28] J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* **1961**, *6*, 57.
- [29] J. Tersoff, D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *50*, 1998.
- [30] J. Tersoff, D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **1985**, *31*, 805.
- [31] J. K. Spong, H. A. Mizes, L. J. LaComb, Jr., M. M. Dovek, J. E. Frommer, J. S. Foster, *Nature* **1989**, *338*, 137.
- [32] W. Mizutani, M. Shigeno, K. Kajimura, M. Ono, *Ultramicroscopy* **1992**, *42-44*, 236.
- [33] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *50*, 120.
- [34] N. D. Lang, *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 5947.
- [35] R. Strohmaier, C. Ludwig, J. Petersen, B. Gompf, W. Eisenmenger, *Surf. Sci.* **1996**, *351*, 292.
- [36] K. Walzer, M. Sternberg, M. Hietschold, *Surf. Sci.* **1998**, *451*, 376.
- [37] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford, **1990**.
- [38] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch für anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **1985**.

- [39] G. Binnig, H. Fuchs, C. Gerber, H. Rohrer, E. Stoll, E. Tosatti, *Europhys. Lett.* **1986**, *1*, 31.
- [40] F. Atamny, O. Spillecke, R. Schlögl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 4113.
- [41] K. Besocke, *Surf. Sci.* **1989**, *181*, 145.
- [42] J. Frohn, J. F. Wolf, K. Besocke, M. Teske, *Rev. Sci. Instrum.* **1989**, *60*, 1200.
- [43] OMICRON NanoTechnology GmbH, Limburger Straße 75, 65232 Taunusstein, Germany.
- [44] Digital Instruments, Inc., 112 Robin Hill Road, Santa Barbara, CA 93117, USA.
- [45] "Insight II", *4.0.0*, Molecular Simulation Inc., San Diego, CA, **1996**.
- [46] J. A. Maple, M.-J. Hwang, T. P. Stockfisch, U. Dinur, M. Waldman, C. S. Ewig, A. T. Hagler, *J. Comput. Chem.* **1994**, *15*, 162.
- [47] M.-J. Hwang, T. P. Stockfisch, A. T. Hagler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2515.
- [48] D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess, V. Vill, *Handbook of Liquid Crystals*, WILEY-VCH, Weinheim, **1998**.
- [49] R. Lazzaroni, A. Calderone, J. L. Brédas, J. P. Rabe, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 99.
- [50] L. Askadskaya, C. Böffel, J. P. Rabe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 517.
- [51] J. P. Rabe, S. Buchholz, L. Askadskaya, *Synth. Met.* **1993**, *54*, 339.
- [52] D. P. E. Smith, J. K. H. Hörber, C. Gerber, G. Binnig, *Science* **1989**, *245*, 43.
- [53] R. Goddard, M. W. Haenel, W. C. Herndon, C. Krüger, M. Zander, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 30.
- [54] J. P. Rabe, S. Buchholz, *Science* **1991**, *253*, 424.
- [55] R. Hentschke, B. L. Schürmann, J. P. Rabe, *J. Chem. Phys.* **1992**, *8*, 6213.
- [56] A. I. Kitaigorodski, *Molecular Crystals and Molecules*, Academic Press, New York, **1973**.
- [57] C. Ludwig, B. Gompf, J. Petersen, R. Strohmaier, W. Eisenmenger, *Z. Phys. B* **1994**, *93*, 365.
- [58] C. Kendrick, A. Kahn, S. R. Forrest, *Appl. Surf. Sci.* **1996**, *104-105*, 586.
- [59] G. C. McGonigal, R. H. Bernardt, D. J. Thomson, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *57*, 28.

- [60] T. Schmitz-Hübsch, F. Sellam, R. Staub, M. Törker, T. Fritz, C. Kübel, K. Müllen, K. Leo, *Surf. Sci.* **2000**, *445*, 358.
- [61] A. Tracz, A. A. Kalachev, G. Wegner, J. P. Rabe, *Langmuir* **1995**, *11*, 2840.
- [62] A. Stabel, R. Heinz, F. C. D. Schryver, J. P. Rabe, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 505.
- [63] C. M. Mate, R. Erlandsson, G. M. McClelland, S. Chiang, *Surf. Sci.* **1989**, *208*, 473.
- [64] M. Salmeron, D. F. Ogletree, C. Ocal, H. C. Wang, G. Neubauer, W. Kolbe, G. Meyers, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1991**, *9*, 1347.
- [65] S. A. Gould, K. Burke, P. K. Hansma, *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 5363.
- [66] I. P. Batra, S. Ciraci, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1988**, *6*, 313.
- [67] S. Ito, M. Wehmeier, J. D. Brand, C. Kübel, R. Epsch, J. P. Rabe, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4327.
- [68] S. Cincotti, J. P. Rabe, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62*, 3531.
- [69] A. Stabel, R. Heinz, J. P. Rabe, G. Wegner, F. C. D. Schryver, D. Corens, W. Dehaen, C. Süling, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 8690.
- [70] “CPKTM Atomic Models”, *Harvard Apparatus*, Holliston, MA.
- [71] H. Schäfer, A. E. Mark, W. F. van Gunsteren, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 7809.
- [72] S. Ito, P. T. Herwig, T. Böhme, J. P. Rabe, W. Rettig, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7698.
- [73] V. S. Iyer, K. Yoshimura, V. Enkelmann, R. Epsch, J. P. Rabe, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2696.
- [74] M. Müller, C. Kübel, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2099.
- [75] A. Fechtenkötter, K. Saalwächter, M. A. Harbison, K. Müllen, H. W. Spiess, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *111*, 3224.
- [76] P. T. Herwig, V. Enkelmann, O. Schmelz, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 30.
- [77] D. M. Eigler, C. P. Lutz, W. E. Rudge, *Nature* **1991**, *352*, 600.
- [78] C. Joachim, J. K. Gimzewski, A. Aviram, *Nature* **2000**, *408*, 541.
- [79] W. Hendel, Z. H. Khan, W. Schmidt, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1127.
- [80] C. Simpson, *Synthese und Charakterisierung ausgedehnter polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe*, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg Universität Mainz, **1999**.

- [81] M. Hesse, H. Meier, B. Zeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1991**.
- [82] R. F. Willis, B. Feuerbacher, B. Fitton, *Phys. Rev. B* **1971**, *4*, 2441.
- [83] S. G. Lias, *Ion Cyclotron Reson. Spectrom.* **1982**, *1982*, 409.
- [84] E. Clar, W. Schmidt, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 3219.
- [85] R. Strohmaier, J. Petersen, B. Gompf, W. Eisenmenger, *Surf. Sci.* **1998**, *418*, 91.
- [86] W. Mizutani, M. Shigeno, M. Ono, K. Kajimura, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *56*, 1974.
- [87] H. Proehl, M. Toerker, F. Sellam, T. Fritz, K. Leo, C. Simpson, K. Müllen, *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 205 409.
- [88] B. Reihl, J. K. Gimzewski, J. M. Nicholls, E. Tosatti, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 5770.
- [89] H. Fuchs, E. Tosatti, *Europhys. Lett.* **1987**, *3*, 745.
- [90] J. I. Pascual, J. Gómez-Herrero, C. Rogero, A. M. Baró, D. Sánchez-Portal, E. Artacho, P. Ordejón, J. M. Soler, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *321*, 78.
- [91] P. H. Lippel, R. J. Wilson, M. D. Miller, C. Wöll, S. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *62*, 171.
- [92] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, N. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. DeFrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzales, J. A. Pople, "Gaussian 98", *Revision A.7*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [93] G. Schaftenaar, J. H. Noordik, *J. Comput.-Aided Mol. Design* **2000**, *14*, 123.
- [94] P. Sautet, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1097.
- [95] J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209.
- [96] J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 221.
- [97] J. P. Rabe, *Adv. Mater.* **1989**, *101*, 117.
- [98] H. A. Mizes, J. S. Foster, *Science* **1989**, *244*, 559.
- [99] J. Xhie, K. Sattler, U. Müller, N. Venkateswaran, G. Raina, *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 8917.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Thilo Böhme
Geburtsdatum: 07.01.1970
Geburtsort: Stendal

Promotion

seit 06/1998 Wissenschaftlicher Mitarbeiter bei Prof. Jürgen P. Rabe
am Institut für Physik der Humboldt-Universität zu Berlin

Thema der Doktorarbeit:

Selbstaggregation und elektronische Eigenschaften
alkylsubstituierter, polyzyklischer aromatischer Kohlen-
wasserstoffe auf Graphit

Betreuer: Prof. Jürgen P. Rabe

Berufliche Tätigkeit

10/1997 bis 05/1998 Wissenschaftlicher Mitarbeiter bei Prof. Helmut Schwarz
am Institut für Organische Chemie der
Technischen Universität Berlin
05/1997 bis 09/1997 Wissenschaftlicher Mitarbeiter bei Prof. Wolfram Koch
am Institut für Organische Chemie der
Technischen Universität Berlin

Studium

04/1991 bis 05/1997 **Chemiestudium**

05/1997 **Chemie-Diplom** der Technischen Universität Berlin

11/1996 bis 05/1997 Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Wolfram Koch,
Institut für Organische Chemie der
Technischen Universität Berlin

Thema der Diplomarbeit:

Quantenchemische Rechnungen zur
übergangsmetallvermittelten Bindungsaktivierung
in organischen Substraten

04/1993 bis 05/1997 Chemie-Hauptstudium an der
Technischen Universität Berlin

09/1993 bis 07/1994 Studium an der Dublin City University, Irland
(*Analytical Science*) im Rahmen des
europäischen Austauschprogramms ERASMUS/ECTS

04/1993 **Chemie-Vordiplom** der Technischen Universität Berlin

04/1991 bis 04/1993 Chemie-Grundstudium an der
Technischen Universität Berlin

Wehrdienst

09/1988 bis 02/1990 Wehrdienst in der Nationalen Volksarmee

Schulbildung

06/1988 **Allgemeine Hochschulreife** (Abitur)

09/1986 bis 06/1988 Erweiterte Polytechnische Oberschule „Clara Zetkin“
in Eisenhüttenstadt

07/1986 **Mittlere Reife**

09/1976 bis 07/1986 Polytechnische Oberschule
in Eisenhüttenstadt

Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbständig ohne fremde Hilfe verfaßt zu haben und nur die angegebene Literatur und Hilfsmittel verwendet zu haben.

Thilo Böhme
09.04.2002